

Synthese und Charakterisierung von Verbindungen der Pyrit- und Markasit-Strukturfamilie sowie thermoelektrische Untersuchungen an Shandit-artigen Verbindungen

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Dr. rer. nat.

eingereicht an der

Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät

der Universität Augsburg

von

Korbinian Köhler

Augsburg 2018



Der experimentelle Teil dieser Arbeit wurde in der Zeit von März 2016 bis März 2018 im Institut für Materials Resource Management der Universität Augsburg unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Richard Weihrich und dem Arbeitskreis für Synthese und Charakterisierung innovativer Materialien unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Tom Nilges durchgeführt.

Erster Gutachter: Prof. Dr. Richard Weihrich

Zweiter Gutachter: Prof. Dr. Henning Höppe

Tag der mündlichen Prüfung: 19.07.2018

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Richard Weihrich für die Aufnahme im Arbeitskreis und die damit verbundene Möglichkeit die Dissertation zu verfassen. Ich bin sehr dankbar für die vielen Freiheiten, interessante Themenstellung und das in mich gesetzte Vertrauen. Die vielen fruchtbaren Diskussionen und anderweitigen Hilfestellungen u.a. im Bereich der DFT-Rechnungen waren äußerst hilfreich.

Prof. Dr. Tom Nilges für die Erlaubnis und nötigen Freiheiten, um weiterhin die Labore und Gerätschaften in München nutzen zu können.

Prof. Dr. Armin Reller und Dr. Simon Meißner für die Unterstützung an der Universität Augsburg.

Prof. Dr. Hubert Gasteiger für die Benutzung des REM/EDX

Prof. Dr. Wolfgang Scherer für die Benutzung des PPMS und M. Sc. Andreas Fischer für die Durchführung der thermoelektrischen Messungen.

Dem AK Nilges für die gute Zusammenarbeit und den reibungslosen Ablauf im Alltag.

M. Sc. Henrik Eickhoff für die Einführung zur Einkristallstrukturanalyse am APEX II und vielen fruchtbaren Diskussionen bei auftretenden Problemen.

M. Sc. Thomas Braun für die vielen Diskussionen, nützlichen Tipps und der Unterstützung in Bezug auf computerbasierten Fragen.

M. Sc. Marina Boyko für die SQUID Messungen und die umfangreiche Beantwortung von Fragen diesbezüglich.

B. Sc. Jan Endriß und B. Sc. Maxi Klopfer für die umfangreiche Hilfe und die Durchführung der theoretischen Rechnungen.

M. Sc. Matthias Nessler und B. Sc. Werner Reichel für die Unterstützung bei den thermoelektrischen Messungen.

Frau Ingrid Zott für ihre Hilfsbereitschaft bzgl. organisatorischen Fragen.

Meinen Freunden und Mannschaftskameraden, die mich auf andere Gedanken bringen und immer für einen Spaß zu haben sind.

Wolfgang Degel für die unzähligen gemeinsam gelaufenen Kilometer, um den Kopf frei zu bekommen und dabei alle möglichen Themen zu besprechen.

Schließlich möchte ich meiner Mutter danken, die bis zum Schluss an mich geglaubt hat und ohne deren Unterstützung und Zuspruch das Chemiestudium und diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

Ebenso großer Dank gebührt meiner lieben Ehefrau Tanja Köhler, die mich seit vielen Jahren in allen Belangen unterstützt, mich in schweren Zeiten aufbaut und mit ihrer Art zum Lachen bringt, alle meine Launen tapfer erträgt und mir Rückhalt und den nötigen Freiraum gibt. Ohne ihre Geduld, Treue und Liebenswürdigkeit wäre diese Arbeit ebenfalls nicht möglich gewesen.

Abstract

The present thesis consists of two thematically different parts. They are connected to each other by being part of the *MAX* system, where M is a transition metal, A a main group metal and X a chalcogenide. The first part is about the synthesis, characterization and DFT modeling of compounds within the pyrite and marcasite structure family (FeS_2). Ternary ordered variants of these aristotype structures can be derived by group-subgroup relations, symmetry reduction and systematic occupation of split X_2 sites by A and X. Because of these structural similarities it is very challenging to distinguish the resulting structures. Therefore a two dimensional ordering scheme first introduced by PIELNHOFER and WEIHRICH will be explained, extended and used to show the differences between these ordered variants.¹ It is based on the relative orientation of $[\text{X}_2]^{n-}$ or $[\text{AX}]^{m-}$ dumbbells to each other within a common (partially distorted) fcc-substructure. The first investigated compound of this structure family is the new ternary phase PtInTe. It crystallizes in the orthorhombic space group *Pbca* (61) with lattice parameters $a = 6.7630$ (2) Å, $b = 7.890$ (2) Å, $c = 11.7685$ (4) Å, $Z = 8$ and $V = 540.34$ (3) Å³. PtInTe adopts the paracostibite structure leading to short Pt-Pt distances and diamagnetism. Additional DFT calculations and EDX measurements confirming structure, space group and composition are performed. Full relativistic electronic band structure calculations suggest interesting properties including strong hints on a new topological insulator.

Then PtSbS and PtSbSe are synthesized and characterized. The single crystal analysis shows that PtSbS crystallizes in the ullmannite structure with cubic space group *P2₁3* (198) with lattice parameters $a = 6.1702$ (7) Å, $Z = 4$ and $V = 234.91$ (8) Å³. Theoretical calculations are in good agreement with the experimental data. Powder diffraction data and DFT modeling for PtSbSe lead to the ullmannite structure with $a = 6.3496$ (2) Å, $Z = 4$ and $V = 256.00$ (1) Å³. Magnetic measurements and electronic band structure calculations for both compounds indicate metallic behavior and weak Pauli-paramagnetism covered by strong diamagnetism. EDX investigations confirmed the composition (ratio 1:1:1) within the acceptable deviations.

Next single crystal analysis of the ternary systems Ni-Ge-As and CoSbTe are carried out leading to binary disordered structure models (*Pnnm*) and ternary ordered models (*Pnm2₁*) due to the problems of distinguishing neighboring elements of the periodic table by X-rays. Ternary ordered variants of the disordered models are derived from VASP calculations and discussed in terms of structural features. Best agreement with experimental values are given by a structural variant in space group *Pnm2₁* (No. 31) for NiGeAs and CoSbTe.

The second part is about the characterization of the thermoelectric properties of shandite type compounds. For that the seebeck coefficient S , the electrical resistance σ and thermal

conductivity κ of the compounds $\text{Ni}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$, $\text{Ni}_3\text{Pb}_2\text{Se}_2$, $\text{Ni}_3\text{Pb}_2\text{SSe}$, $\text{Ni}_3\text{In}_2\text{S}_2$ and $\text{Ni}_3\text{In}_2\text{Se}_2$ are determined by a PPMS (temperature range 4-400 K) in order to calculate their dimensionless figure of merit ZT. The corresponding results and electronic band structure calculations indicate half metallic behavior which is particularly interesting for thermoelectric compounds. The mixed quaternary compound $\text{Ni}_3\text{Pb}_2\text{SSe}$ possesses the highest value of ZT (0.025 at 400 K) within the investigated shandites.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	12
1. Einleitung.....	15
2. Experimenteller Teil.....	19
2.1 Allgemeine Arbeitsmethoden und verwendete Chemikalien	19
2.2 Synthese und Reinigung von Edukten	21
2.2.1 Reinigung von Arsen.....	21
2.2.2 Seigerung von Blei.....	22
2.3 Röntgenographische Methoden.....	23
2.3.1 Pulverdiffraktometrie	23
2.3.2 Einkristallstrukturanalyse.....	24
2.3.3 Strukturlösung und Strukturverfeinerung	25
2.4 Rasterelektronenmikroskopie.....	26
2.5 Magnetische Messungen.....	28
2.5.1 Superconductive Quantum Interference Devise (SQUID)	28
2.5.2 Erscheinungsformen des Magnetismus	30
2.5.3 Zero-field cooled/field cooled (zfc/fc) Messungen	36
2.5.4 Supraleitfähigkeit	36
2.6 Thermoelektrische Messungen	41
2.7 Theoretische Rechnungen	47
3. Pyrit- und Markasit-artige Strukturtypen und Verbindungen.....	48
3.1 Kristallstrukturen von Pyrit und Markasit	48
3.2 Erweitertes Ordnungsschema für ternäre Verbindungen der Pyrit und Markasit Strukturfamilie und binäre Verwandte	52
3.2.1 Grundlagen des Ordnungsschemas	52
3.2.2 Herleitung des erweiterten Ordnungsschemas.....	53

3.2.3 Anwendung des Projektionsschemas auf binäre und ternäre Verbindungen der Pyrit und Markasit Familie und deren Verwandte.....	54
3.2.4 Zusammenfassung der zweidimensionalen Projektionsschemata	68
3.3 Die ternäre Phase PtInTe als neuer Vertreter des Paracostibit Typs	69
3.3.1 Einleitung	69
3.3.2 Synthese.....	69
3.3.3 Pulverdiffraktometrie	69
3.3.4 Einkristallstrukturanalyse.....	70
3.3.5 Kristallstruktur von PtInTe	72
3.3.6 Theoretische Berechnungen zu PtInTe	77
3.3.7 Magnetische Messungen an PtInTe	83
3.3.8 Überlegungen zu Magnetismus und elektronischer Struktur der Pyrite und Markasite	84
3.3.9 Rasterelektronenmikroskopie und EDX Messungen an PtInTe.....	86
3.3.10 Anwendung des zweidimensionalen Projektionsschemas auf PtInTe.....	87
3.4 Das ternäre System PtSbX (X = S, Se) als Vertreter des Ullmannit Strukturtyps	89
3.4.1 Einleitung	89
3.4.2 Synthese.....	89
3.4.3 Pulverdiffraktometrie	90
3.4.4 Einkristallstrukturanalyse.....	92
3.4.5 Kristallstruktur von PtSbS.....	94
3.4.6 Theoretische Berechnungen zu PtSbS und PtSbSe	97
3.4.7 Magnetische Messungen an PtSbS und PtSbSe.....	105
3.4.8 Rasterelektronenmikroskopie und EDX Messungen an PtSbS und PtSbSe .	106
3.4.9 Anwendung des zweidimensionalen Projektionsschemas auf PtSbS	107
3.5 Untersuchung des ternären Systems Ni-Ge-As.....	109
3.5.1 Einleitung	109

3.5.2 Synthese.....	109
3.5.3 Einkristallstrukturanalyse.....	109
3.5.4 Pulverdiffraktometrie	112
3.5.5 Strukturelle Überlegungen zu NiGeAs.....	116
3.5.6 Bandstruktur von NiGeAs	123
3.5.7 Rasterelektronenmikroskopie und EDX Messungen an NiGeAs (Ni ₃ Ge ₂ As ₂)	124
3.6 Untersuchung des ternären Systems Co-Sb-Te	126
3.6.1 Einleitung	126
3.6.2 Synthese.....	127
3.6.3 Pulverdiffraktometrie	127
3.6.4 Einkristallstrukturanalyse.....	130
3.6.5 Ordnungsvarianten von CoSbTe	133
3.6.6 Bandstruktur von CoSbTe	139
3.6.7 Rasterelektronenmikroskopie und EDX Messungen an CoSbTe.....	139
4. Thermoelektrische Messungen an Verbindungen mit Shandit Struktur und der allgemeinen Formel M₃A₂X₂ (M = Ni, A = In, Pb und X = S, Se).....	141
4.1 Überblick zum Shandit und Konzept der Halbantiperowskite (HAP).....	142
4.2 Struktur des Minerals Shandit	146
4.3 Thermoelektrische Messungen im System Ni ₃ Pb ₂ S ₂ - Ni ₃ Pb ₂ Se ₂	147
4.3.1 Untersuchung des ternären Systems Ni ₃ Pb ₂ S ₂	147
4.3.2 Untersuchung des ternären Systems Ni ₃ Pb ₂ Se ₂	151
4.3.3 Untersuchung des quaternären Mischsystems Ni ₃ Pb ₂ SSe.....	154
4.4 Thermoelektrische Messungen der ternären Verbindungen Ni ₃ In ₂ S ₂ und Ni ₃ In ₂ Se ₂	159

4.4.1 Untersuchung des ternären Systems $\text{Ni}_3\text{In}_2\text{S}_2$	159
4.4.2 Untersuchung des ternären Systems $\text{Ni}_3\text{In}_2\text{Se}_2$	162
5. Zusammenfassung und Ausblick	166
Abbildungsverzeichnis	168
Tabellenverzeichnis	178
Literaturverzeichnis	182
A. Anhang.....	193
A.1 Die ternäre Phase PtInTe als neuer Vertreter des Paracostibit Typs	193
A.1.1 Synthesebedingungen.....	193
A.1.2 Pulverdiffraktometrie	193
A.1.3 Theoretische Berechnungen zu PtInTe	195
A.2 Das ternäre System PtSbX ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$) als Vertreter des Ullmannit Strukturtyps	198
A.2.1 Synthesebedingungen.....	198
A.2.2 Pulverdiffraktometrie	198
A.2.3 Theoretische Berechnungen zu PtSbS und PtSbSe	201
A.3 Untersuchung des ternären Systems Ni-Ge-As.....	205
A.3.1 Synthesebedingungen.....	205
A.3.2 Pulverdiffraktometrie	205
A.3.3 Strukturvorschlag für NiGeAs	209
A.4 Untersuchung des ternären Systems Co-Sb-Te	211
A.4.1 Synthesebedingungen.....	211
A.4.2 Pulverdiffraktometrie	211
A.5 Untersuchung des ternären Systems $\text{Ni}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$	218
A.5.1 Synthesebedingungen.....	218

A.5.2 Pulverdiffraktometrie	218
A.6 Untersuchung des ternären Systems $\text{Ni}_3\text{Pb}_2\text{Se}_2$	220
A.6.1 Synthesebedingungen	220
A.6.2 Pulverdiffraktometrie	220
A.7 Untersuchung des quaternären Mischsystems $\text{Ni}_3\text{Pb}_2\text{SSe}$	222
A.7.1 Synthesebedingungen	222
A.7.2 Pulverdiffraktometrie	222
A.8 Untersuchung des ternären Systems $\text{Ni}_3\text{In}_2\text{S}_2$	229
A.8.1 Synthesebedingungen	229
A.8.2 Pulverdiffraktometrie	229
A.9 Untersuchung des ternären Systems $\text{Ni}_3\text{In}_2\text{Se}_2$	231
A.9.1 Synthesebedingungen	231
A.9.2 Pulverdiffraktometrie	231

Abkürzungsverzeichnis

[Å]	Angström
[A]	Ampere
a. u.	Atomare Einheiten/atomic units
bzw.	beziehungsweise
C	Curie-Konstante
[cm]	Zentimeter
d	Abstand
D	Federkonstante
DFT	Dichtefunktionaltheorie
EDX	Energy Dispersive Analysis of X-Ray
E_F	Fermi-Energie
engl.	Englisch
exp.	experimentell
F_o	Beobachteter Formfaktor
F_c	Berechneter Formfaktor
FOM	Figure of Merit
[g]	Gramm
[h]	Stunde
HAP	Halbantiperowskit
H	Magnetische Feldstärke
H_c	Kritische Feldstärke
ICSD	Inorganic Crystal Structure Database
i. Z.	in Zusammenarbeit
[K]	Kelvin

K_{dia}	Diamagnetischer Korrekturfaktor
[kg]	Kilogramm
[kV]	Kilovolt
KZ	Koordinationszahl
κ	Thermische Leitfähigkeit
$\kappa_{\text{E/L}}$	Elektronischer- bzw. Gitter-Anteil der thermischen Leitfähigkeit
LB	Leitungsband
[m]	Meter
m	Masse
m_{k}	Masse der Gelkapsel
M	Molare Masse
M_{kor}	Korrigiertes magnetisches Moment
M_{obs}	Experimentell bestimmtes magnetisches Moment
M_{g}	Magnetisierung pro Gramm
M_{mol}	Molare Magnetisierung
max.	maximal
[mg]	Milligramm
[min]	Minute
[mm]	Millimeter
Mod.	Modifikation/en
n	Stoffmenge
n	Ladungsträgerkonzentration
[Oe]	Oersted
Orthorh.	Orthorhombisch
[Pa]	Pascal

PAW	Projector augmented planewave
PCD	Pearson's Crystal Data
R	Elektrischer Widerstand
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RG	Raumgruppe
ρ	Dichte
S	Seebeckkoeffizient
[S]	Siemens
SQUID	Superconductive Quantum Interference Devise
σ	Elektrische Leitfähigkeit
T_C	Kritische Temperatur bzw. Sprungtemperatur
T_C	Curie-Temperatur
T_{irrev}	Irreversibilitäts-Temperatur
T_N	Neel-Temperatur
U	Spannung
u. a.	unter anderem
VE	Valenzelektronen
VB	Valenzband
vgl.	vergleiche
[V]	Volt
[W]	Watt
Z	Formeleinheiten pro Elementarzelle
ZT	Thermoelektrischer Gütefaktor

1. Einleitung

Der weltweit steigende Primärenergieverbrauch in Verbindung mit gesteigertem Bewusstsein für effizientere Nutzung von Ressourcen, Recycling und umweltfreundliche Stromproduktion legen den Grundstein für neue Technologien, Trends und gesellschaftliche Ziele. In Deutschland ist der Primärenergieverbrauch seit den 1990er Jahren schwach rückläufig, was vor allem auf effizientere Energieproduktion und die schrittweise Umstellung auf erneuerbare Energien zurückzuführen ist.² Die Bundesregierung setzt sich in ihrer Energiepolitik u.a. zum Ziel bis 2050 den Primärenergiebedarf im Vergleich zu 2008 um 50% zu senken, den Anteil an erneuerbaren Energien an der Stromerzeugung auf 80% zu steigern oder die CO₂ Emissionen um mindestens 80% zu senken.³⁻⁴ In **Abbildung 1** ist der Verlauf des Primärenergieverbrauchs der Bundesrepublik Deutschland, bestehend aus den wichtigsten Energieträgern dargestellt.

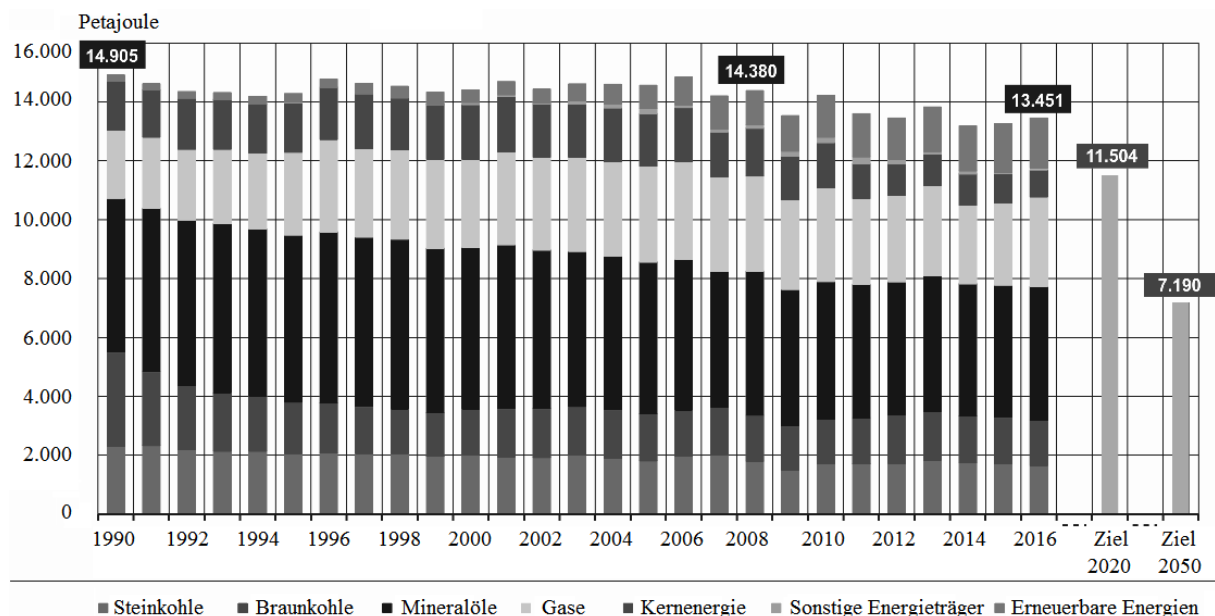


Abbildung 1: Entwicklung des Primärenergiebedarfs Deutschlands und Zielsetzung für 2020 bzw. 2050.^{2, 5}

Ziele wie diese lassen sich oft nur mit neuen Materialien und daraus entwickelten effizienteren Anwendungen realisieren. Ein weiterer Aspekt, der in den letzten Jahrzehnten in den Fokus genommen wurde, ist die Nutzung von Abfallwärme und damit einhergehend eine effektivere Nutzung von Ressourcen. In vielen industriellen bzw. chemischen Prozessen, aber auch im Alltag wie z.B. im Auspuff eines Autos, wird Wärme an die Umgebung abgegeben und demzufolge nicht weiter genutzt. Mit thermoelektrischen Materialien bzw. thermoelektrischen Generatoren kann diese Abfallwärme direkt in Strom umgewandelt werden und dadurch die Effizienz von Prozessen verbessert werden. Aktuell sind die Anwendungsgebiete dieser Generatoren u.a. aufgrund des niedrigen Wirkungsgrades ($\sim 1/6$ des Carnot-Wirkungsgrades)

oder des relativ billigen Erdöls nur in Nischen wie beispielsweise für Prototypen der Autoindustrie sowie in Verbindung mit Radionuklidbatterien zur Stromerzeugung in der Raumfahrt zu finden.⁶⁻⁸ Um neue potentielle Anwendungsgebiete zu erschließen müssen effizientere und vor allem ökonomischere Materialien gefunden werden. Die Festkörperchemie und deren Grundlagenforschung ist ein wichtiger Bestandteil dieser Entwicklung, indem neue Systeme entdeckt, charakterisiert und auf Anwendbarkeit in verschiedensten Gebieten getestet werden. Außerdem können bestehende Systeme mit verschiedensten Methoden modifiziert und im günstigsten Fall deutlich verbessert werden. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese und Charakterisierung von strukturellen, magnetischen und thermoelektrischen Eigenschaften von Verbindungen im ternären Phasensystem MAX . Soweit möglich werden die experimentell bestimmten Daten durch theoretische Berechnungen ergänzt. Diese Systeme bestehen aus späten Übergangsmetallen (M = Gruppe 8-10), Hauptgruppenmetallen (A = Hauptgruppe 3-5) und Chalkogeniden X . In den letzten Jahrzehnten haben diese Verbindungen großes Interesse geweckt und dementsprechend konnten eine große Anzahl an Verbindungen mit bemerkenswerten physikalischen und chemischen Eigenschaften entdeckt werden. **Abbildung 2** zeigt das ternäre Phasendiagramm des allgemeinen Systems MAX und die bevorzugt gebildeten Atomverhältnisse.

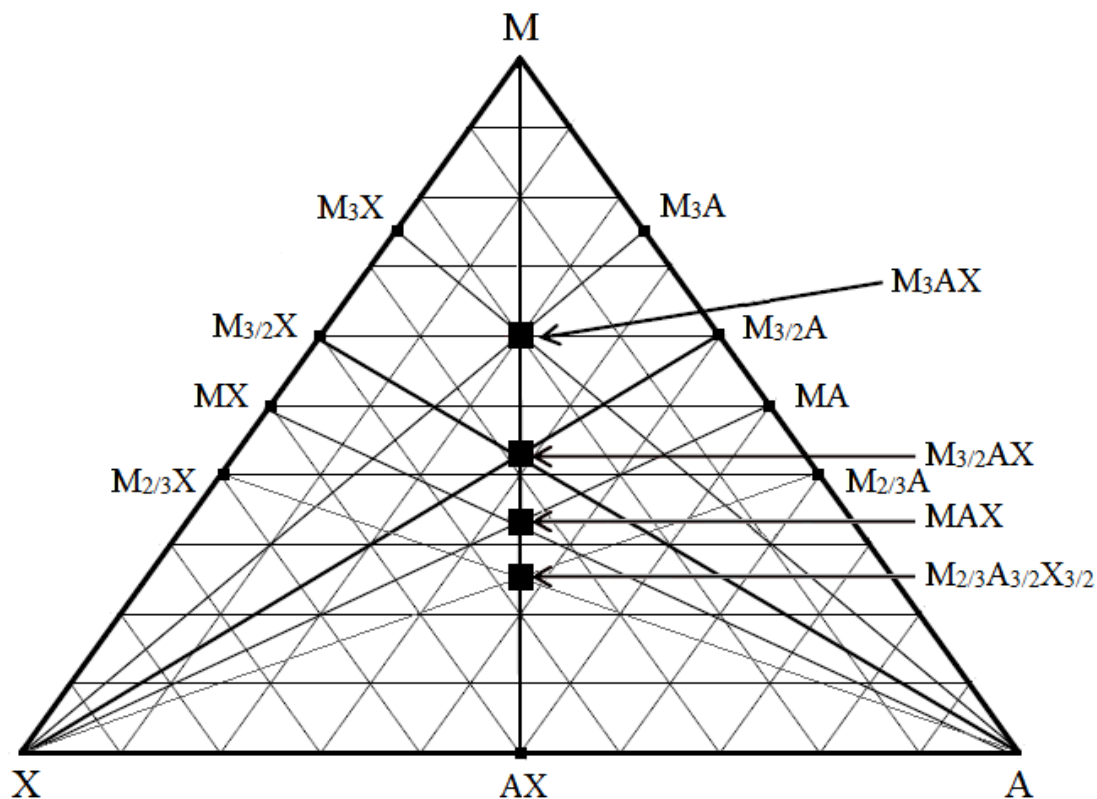


Abbildung 2: Ternäres Phasendiagramm des allgemeinen Systems MAX . Wichtige binäre und ternäre Zusammensetzungen sind mit schwarzen Quadraten gekennzeichnet.

Verbindungen des ternären Phasendiagramms MAX bilden bevorzugt dreidimensionale Netzwerke, wobei einige Strukturtypen vermehrt auftreten und in Konkurrenz zueinander stehen.⁹ Diese sind vor allem auf der Verbindungslinie von M und AX im Phasendiagramm zu finden. Einer dieser Strukturtypen sind Skutterudite ($M_2A_3X_3$) wie $Ir_2Sn_3Se_3$ oder $Rh_2Ge_3Se_3$, welche trigonal in der Raumgruppe $R\bar{3}$ kristallisieren, sich von dem binären Mineral Skutterudit $CoAs_3$ ($Im\bar{3}$) ableiten lassen und vor allem für thermoelektrische Anwendungen interessant sind.¹⁰⁻¹² Außerdem werden häufig Pyrit- ($Pa\bar{3}$) und Markasit-artige ($Pnnm$) ternäre Verbindungen (MAX) gebildet, in dem homoatomare X_2 Hanteln durch heteroatomare AX Hanteln ersetzt werden. Diese kristallisieren u.a. in verschiedenen orthorhombischen Raumgruppen wie $CoSbS$ (Costibit: $Pmn2_1$ und Paracostibit: $Pbca$) oder $CoAsS$ (Cobaltit: $Pca2_1$), kubisch wie $NiSbS$ (Ullmannit: $P2_13$) oder wie im Fall von $PtSnS$ ($R3$) hexagonal-rhomboedrisch.¹³ Jene ternären Verbindungen unterscheiden sich häufig nur durch verschiedene Orientierungen und relativer Lage der AX Hanteln untereinander. Deswegen wird in der vorliegenden Arbeit zunächst ein von WEIHRICH zu ternären Pyrit-artigen Strukturen erarbeitetes, dann von PIELNHOFER auf Markasit-artige erweitertes Ordnungs- und Projektionsschema systematisch ausgebaut. Es beruht auf Orientierungen von AX Hanteln und ihrer relativen Anordnung zueinander in gemeinsamen Mustern von Oktaederlücken in (teilweise verzerrten) fcc-Teilstrukturen der MAX -Verbindungen. Damit wird der Vergleich und die Unterscheidung dieser verwandten Verbindungen erleichtert, da das gemeinsame Grundmuster in den Elementarzellen nicht direkt zu erkennen ist.¹ Ausführliche Untersuchungen an binären und ternären Pyriten und Markasiten von HULLIGER und JOHNSTON et al. ergaben schon in den 1960er Jahren interessante physikalische Merkmale wie Supraleitfähigkeit oder Halbleiter Eigenschaften.¹⁴⁻¹⁸ Des Weiteren treten verschiedene Ordnungsvarianten von Halbantiperowskiten ($M_{3/2}AX$) wie Shandite ($R\bar{3}m$) oder Parkerite ($C2_1/m1$ oder $I2_13$) auf, deren Konzept von WEIHRICH entwickelt wurde.¹⁹ Wieder werden diese Strukturen von einem gemeinsamen Grundmuster abgeleitet. In diesem Fall sind das Antiperowskite (M_3AX) wie Ni_3MgC , in denen durch Besetzung der Hälfte der Metalllage in einer $2 \times 2 \times 2$ Überstruktur, Strukturen unterschiedlicher Symmetrien und Polyeder-verknüpfungen erzeugt werden. Am häufigsten kommen dabei Vertreter mit der trigonalen Shandit Struktur ($Ni_3Pb_2S_2$) vor. Unter den isotypen Verbindungen erweckten u.a. die magnetischen Eigenschaften von $Co_3Sn_2S_2$ und davon substituierte Systeme Interesse, wohingegen das Augenmerk bei den monoklinen Parkeriten vor allem auf der Supraleitfähigkeit von ternären Verbindungen wie $Rh_3Bi_2Se_2$ und $Ni_3Bi_2Se_2$ lag.²⁰⁻²³ Für detaillierte Ausführungen zum Thema Halbantiperowskit sei auf den erst kürzlich

veröffentlichten Übersichtsartikel von WEIHRICH verwiesen.²⁴ Abschließend ist noch der Strukturtyp der Spinelle und Olivine (M_2AX_4) zu nennen, welche nicht im Phasendiagramm eingezeichnet sind und nicht auf der Verbindungslinie von M und AX liegen. Sie kristallisieren kubisch oder in verschiedenen orthorhombischen Raumgruppen, wobei kubisch bzw. hexagonal dichteste Packungen der Chalkogenidatome gebildet werden, deren Oktaederlücken teilweise von dem Übergangsmetall und die Tetraederlücken partiell von den Hauptgruppenelement besetzt werden. Hauptaugenmerk dieser Arbeit liegt auf der Synthese und Charakterisierung von Pyrit- und Markasit-artigen Verbindungen, sowie von Verbindungen mit Shandit Struktur.

2. Experimenteller Teil

In diesem Kapitel werden die Synthese- und Charakterisierungsmethoden, die in dieser Arbeit zum Einsatz gekommen sind, vorgestellt. Außerdem wird der nötige theoretische Hintergrund kurz dargelegt und für detaillierte Ausführungen auf vorhandene Literatur verwiesen.

2.1 Allgemeine Arbeitsmethoden und verwendete Chemikalien

Die in der Arbeit verwendeten kommerziell erhältlichen Chemikalien wurden soweit nicht anders erwähnt ohne weitere Aufreinigung eingesetzt. Die synthetisierten Verbindungen wurden direkt aus den Elementen oder aus einer Kombination von Elementen und Prekursoren dargestellt. Luft- bzw. feuchtigkeitsempfindliche Elemente oder Verbindungen wurden bis zu ihrem Einsatz unter getrocknetem Argon in geeigneten Gefäßen gelagert. Das Argon wurde vor der Verwendung als Schutzgas über heißem Titanschwamm getrocknet. Die eingesetzten Chemikalien (vgl. **Tabelle 1**) wurden auf einer Analysewaage (KERN, Modell AEJ), mit einer Genauigkeit von 0.1 mg eingewogen. Zum Pulverisieren und Vermischen von Elementen und Proben wurde ein Achatmörser verwendet. Die Ansatzgröße lag zwischen 0.1 und 1 g. Die Proben wurden falls möglich bei Raumtemperatur in einer manuellen hydraulischen Presse der Firma PERKIN ELMER zu einer Tablette mit einem Durchmesser von 6 mm gepresst. Die Reaktionen wurden in unter Vakuum abgeschmolzenen Quarzglasampullen (Innendurchmesser 8 mm, Wandstärke 1 mm) durchgeführt. Zur Wärmebehandlung wurden Röhren und Muffelöfen verwendet, um gegebenenfalls das Kristallwachstum durch geringe Abkühlraten zu unterstützen. Die Röhrenöfen sind Eigenbau-Widerstandsöfen aus der Institutswerkstatt der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster. Die Temperaturregelung erfolgt über ein programmierbares Steuergerät (CAL CONTROLS LTD, 9500P), das die Temperatur im Inneren des Ofens über ein NiCr/Ni-Thermoelement bestimmt. Die Programmierung des Steuerelements erfolgt über einen Computer mit der Software CALGRAFIX.²⁵ Die Muffelöfen (Modellreihe L3/11) sind kommerziell erhältliche Produkte der Firma NABERTHERM. Außerdem wurde für die Reinigung von Arsen ein Dreizonenofen (Typ TZF 12/65/550) der Firma CARBOLITE verwendet. Alle Proben wurden aufrecht mit Hilfe von zugeschnittenen keramischen Sprengschutzrohren im Ofen platziert, um die anfänglichen Probleme, durch Gasphasentransport aus dem Probengemisch heraus, von Verbindungen mit niedrigem Siedepunkt, zu verhindern (siehe **Abbildung 3**). So schied sich beispielsweise Tellur in waagerechter Platzierung am anderen Ende der Quarzglasampullen ab und stand somit nicht mehr für die gewünschten Reaktionen in ausreichender Menge zur Verfügung.

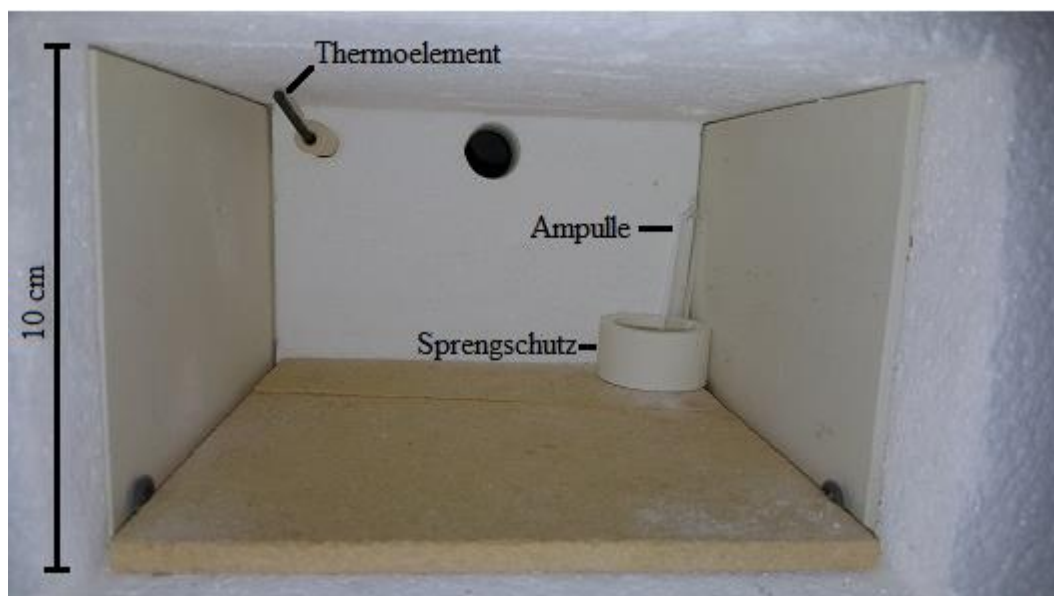


Abbildung 3: Geöffneter Muffelofen mit aufrecht platzierter Quarzglasampulle.

Tabelle 1: Auflistung der im Laufe der vorliegenden Arbeit verwendeten Chemikalien.

Chemikalie	Form	Reinheit [%]	Hersteller
As	Stücke	99.9999	CHEMPUR
Co	Pulver	99.9	SIGMA ALDRICH
Ge	Stücke	99.999	ALFA AESAR
In	Pulver	99.99	ALFA AESAR
Ni	Pulver	99.99	CHEMPUR
Pb	Stangen	99.999	FLUKA
PbS	Pulver	99.9	ALFA AESAR
Pt	Pulver	99.9	ALFA AESAR
S	Stücke	99.999	CHEMPUR
Sb	Stücke	99.999	CHEMPUR
Se	Granulat	99.999	CHEMPUR
Sn	Granulat	99.999	CHEMPUR
Te	Stücke	99.999	CHEMPUR

2.2 Synthese und Reinigung von Edukten

2.2.1 Reinigung von Arsen

Die Reinigung von Arsen erfolgt über die Resublimation der kommerziell erhältlichen Arsenstücke in einem Dreizonenofen der Firma CARBOLITE. Dazu werden 10 g gräuliche Arsenstücke in eine Quarzglasampulle eingewogen (Innen-durchmesser 8 mm, Wandstärke 1 mm, Länge 30 cm) und nach dreimaligen Spülen mit trockenem Argon unter Vakuum abgeschmolzen. Für den ersten Schritt der Resublimation wird die Ampulle für drei Tage im Dreizonenofen mit einer Heiz- bzw. Abkühlrate von 1 K/min erhitzt (Temperaturprogramm siehe **Tabelle 2**). Dabei wird As_2O_3 als Verunreinigung zur kühleren Seite transportiert, wohingegen das weiterhin verunreinigte Arsen auf der wärmeren Seite verbleibt.

Tabelle 2: Temperaturprogramm des ersten Schrittes der Reinigung von Arsen.

Zone (ca. 10 cm)	1	2	3
Temperatur [K]	575	550	520
Substanz	As	-	As_2O_3
Farbe	schwarz	-	farblos

Im zweiten Schritt wird das liegengebliebene Arsen in eine neue Quarzglasampulle analog zum ersten Schritt abgeschmolzen und für drei Tage im Dreizonenofen mit einer Heiz- bzw. Abkühlrate von 1 K/min erhitzt (Temperaturprogramm siehe **Tabelle 3**). Reines Arsen wird dabei zur kühleren Seite in silber glänzender Form transportiert, wobei restliche Verunreinigungen als graue schmierige Substanz in der warmen Zone zurückbleiben.

Tabelle 3: Temperaturprogramm des zweiten Schritts der Resublimation von Arsen.

Zone (ca. 10 cm)	1	2	3
Temperatur [K]	895	825	775
Substanz	Verunreinigungen	-	As_{Rein}
Farbe	Schwarz/grau		silber

2.2.2 Seigerung von Blei

Für die Reinigung von Blei werden bis zu 10 g der zerkleinerten kommerziell erhältlichen Bleistangen in eine Quarzglasampulle (Innen-durchmesser 8 mm, Wandstärke 1 mm) nach dreimaligen Spülen mit trockenem Argon unter Vakuum abgeschmolzen. Anschließend wird die Ampulle aufrecht in einem Muffelofen platziert. Das zu reinigende Blei wird innerhalb von 12 h auf 875 K erhitzt, für 24 h bei dieser Temperatur gehalten und anschließend im Zeitraum von 12 h auf Raumtemperatur abgekühlt. Die reinigende Wirkung beruht auf Dichteunterschieden, weshalb Verunreinigungen wie Bleioxid in der Schmelze oben auf schwimmen und nach dem Erstarren leicht entfernt werden können.

2.3 Röntgenographische Methoden

2.3.1 Pulverdiffraktometrie

Für die Charakterisierung mittels Pulverdiffraktometrie wurde ein Teil der Probe in einem Achatmörser zu einem feinen Pulver zerrieben, zwischen zwei röntgenamorphen Klebestreifen (SCOTCH® MAGIC TAPE™ 810, 3M) aufgebracht und in einem Flachbettträger fixiert. Gemessen wurde in Transmissionsgeometrie auf einem STOE Stadi-P Diffraktometer mit Cu- $K_{\alpha 1}$ -Strahlung ($\lambda = 1.54051 \text{ \AA}$), Ge(111)-Monochromator und MYTHEN 1K Detektor der Firma DECTRIS. Hierbei bleiben die Probe (sich drehend) und der Röntgenstrahl stationär im Diffraktometer angeordnet, während der lineare, ortsabhängige Detektor um die Probe rotiert (siehe **Abbildung 4** und **Abbildung 5**). Die erhaltenen Pulverdiffraktogramme (kurz auch Pulver genannt) wurden mit dem Programmpaket WINXPOW ausgewertet.²⁶ Die Phasenanalyse erfolgte mit den im Programmpaket implementierten PDF (program data files), der PEARSON'S CRYSTAL DATA (PCD) Datenbank und FINDIT.²⁷⁻²⁸

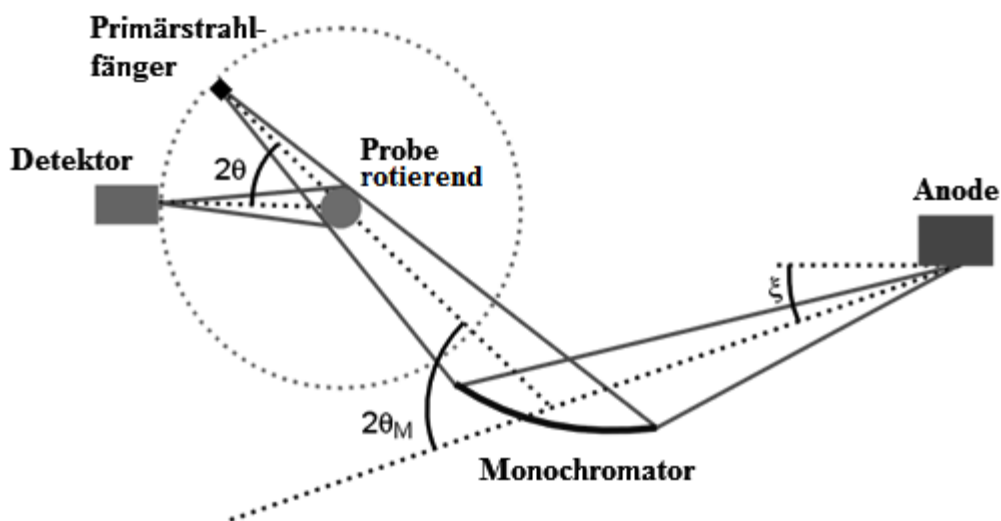


Abbildung 4: Schematischer Aufbau des Pulverdiffraktometers mit Transmissionsgeometrie.²⁹



Abbildung 5: Verwendetes Pulverdiffraktometer der Firma STOE mit Transmissionsgeometrie.

2.3.2 Einkristallstrukturanalyse

Die Proben wurden in einem Achatmörser zerstoßen, um anschließend unter einem Stereolichtmikroskop (NIKON, Typ *SMZ645*) Kristalle mit möglichst regelmäßigen Flächen zu isolieren. Die Kristalle wurden mit Bienenwachs an Quarzglasfäden (\varnothing 0,01 – 0,04 mm) befestigt, die zuvor mit Bienenwachs an Messingpins befestigt worden sind. Die darauf folgenden Messungen erfolgten entweder auf einem Einkristalldiffraktometer IPDS II (Testen der Kristalle) der Firma STOE oder auf einem FR591 APEX II Einkristalldiffraktometer der Firma BRUKER. Bei dem IPDS II Gerät handelt es sich um ein Zweikreisdiffraktometer mit Flächendetektor. Die Auflösung des Systems ist abhängig vom Abstand des Kristalls zum Detektor. Als Röntgenstrahlung kommt bei diesem Gerät graphitmonochromatisierte $\text{MoK}_{\alpha 1}$ -Strahlung ($\lambda = 0.7092 \text{ \AA}$) zum Einsatz. Die Zellbestimmung und Datenreduktion erfolgte bei Messungen am IPDS II mit Hilfe des Programmpakets X-Area.⁵⁶ Das APEX II nutzt einen Vierkreis Goniometerkopf mit Kappa-Symmetrie, einen CCD-Detektor (charge coupled devices) zur Intensitätsmessung und durch eine Drehanode (50kV/40mA) generierte $\text{MoK}_{\alpha 1}$ -Strahlung ($\lambda = 0.7092 \text{ \AA}$), die mittels Graphit monochromatisiert wurde. Die Verarbeitung und Evaluierung der Daten erfolgte mit dem Programmpaket APEX II.³⁰ Abhängig von der

Kristallform, der Kristallgröße, Kristallzusammensetzung und der Präparation kann es zu unterschiedlich starken Absorptionseffekten kommen, weshalb diese durch eine numerische Absorptionskorrektur bereinigt worden sind.

2.3.3 Strukturlösung und Strukturverfeinerung

Die Strukturlösung wurde mit Hilfe von SHELXS-86 durch direkte Methoden und die Strukturverfeinerung mit SHELXL des Programmpakets SHELX durchgeführt.³¹ Zur Generierung der nötigen Dateien (Ins-File) für SHELX wurde XPREP benutzt.³² Dabei werden von dem Programm sowohl die Symmetrie als auch die Raumgruppe bestimmt und Reflexe zusammengelegt. Bei der Strukturverfeinerung wird mit einer Vollmatrixverfeinerung unter Anwendung der Methode der kleinsten Fehlerquadrate, basierend auf F^2 -Werten gearbeitet. Als Qualitätsmerkmale für die Einkristallstrukturbestimmung gelten unter anderem der R -Wert $R1$ (Restwert) und der gewichtete R -Wert $wR2$. Diese Werte berechnen sich wie folgt:

$$R1 = \frac{\sum \|F_o| - |F_c\|}{\sum |F_o|}$$

$$wR2 = \sqrt{\frac{\sum w \cdot (F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w \cdot (F_o^2)^2}}$$

Mit $R1$ als konventioneller R -Wert, basierend auf F und $wR2$ als gewichteter R -Wert, basierend auf F^2 . Der Gewichtungparameter w berechnet sich wie folgt:

$$w = \frac{1}{\sigma^2 F_o^2 + (a \cdot P)^2 + b \cdot P}$$

$$P = \frac{1}{3} \max(F_o^2) + \frac{2}{3} F_c^2$$

Die Gewichtungparameter a und b werden so angeglichen, dass möglichst eine Gleichverteilung der Varianzen über die Beugungswinkel und Streuintensitäten erreicht wird. Bei der Verfeinerung wird außerdem der Gütefaktor bzw. *Goodness of fit* (GoF) angegeben.

$$GoF = \sqrt{\frac{\sum w \cdot (F_o^2 - F_c^2)^2}{n - p}}$$

Mit n = Zahl der Reflexe; p = Zahl der verfeinerten Parameter.

2.4 Rasterelektronenmikroskopie

Mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie (REM) können Aussagen zur Morphologie, zur Phasenanalyse und zur Zusammensetzung einer Probe getroffen werden. Dazu wurde ein Rasterelektronenmikroskop JCM-6000 NEOSCOPTM (JEOL) mit integrierter EDX-Einheit JED-2200 (JEOL) und einer Beschleunigungsspannung von 15 kV verwendet. Dadurch können Elemente mit einer Ordnungszahl größer als vier anhand ihrer charakteristischen Röntgenstrahlung nebeneinander aufgelöst und bestimmt werden. Unterschiedliche Phasen einer Probe können u.a. in einem Anschliff mit einem Rückstreuelektronendetektor sichtbar gemacht werden. Wegen der unterschiedlichen Elektronendichten der Elemente kommt es zu unterschiedlichem Streuverhalten, welches im Bild durch unterschiedliche Graustufen dargestellt wird. Bei den EDX-Messungen handelt es sich um eine punktuelle Methode, die keinerlei Aussage über die Homogenität der Probe liefert. Außerdem können EDX-Messungen nicht zwischen tatsächlichen Einbau und Oberflächenbeschichtung unterscheiden, weshalb die Ergebnisse kritisch beurteilt werden müssen. Deswegen werden die EDX-Messungen in dieser Arbeit lediglich zur Bestätigung der aus der Einkristallstrukturanalyse ermittelten Zusammensetzung verwendet. Dazu wurden Einkristalle oder pulverige Bestandteile der Proben auf leitfähige doppelseitig klebende Folienscheiben befestigt, die wiederum auf einem Träger aus Aluminium oder Graphit befestigt wurden. Diese Leit-Tabs der Firma PLANO bestehen aus 200 µm dickem Polycarbonat, das durch Beimischung von feinem Graphit leitfähig wird. Ein Träger mit aufgeklebtem Leit-Tab und das grundsätzliche Funktionsprinzip eines Elektronenmikroskops sind in **Abbildung 6** und **Abbildung 7** dargestellt.



Abbildung 6: Probenträger aus Aluminium mit aufgeklebtem Leit-Tab für EDX Messungen.

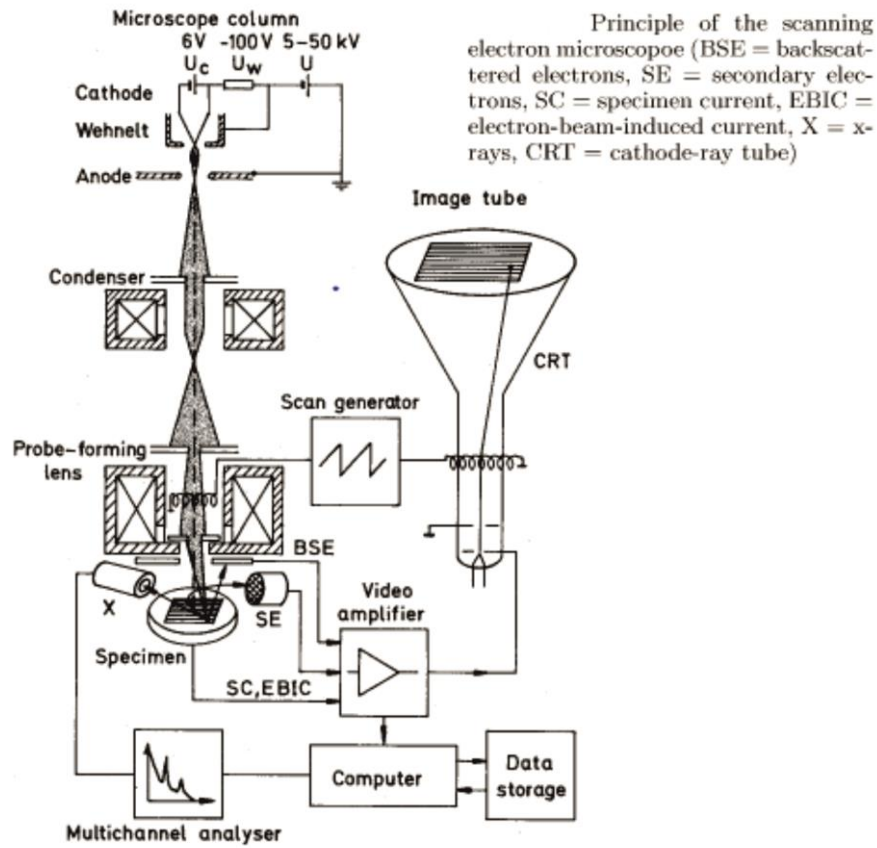


Abbildung 7: Prinzipieller Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops.³³

2.5 Magnetische Messungen

2.5.1 Superconductive Quantum Interference Device (SQUID)

Zur Messung von magnetischen Eigenschaften wurde ein MPMS-XL5 SQUID der Firma QUANTUM DESIGN in Kooperation mit M. SC. M. BOYKO verwendet. Die pulverisierten Proben wurden dazu auf einer Analysewaage (KERN, Modell AEJ), mit einer Genauigkeit von 0.1 mg eingewogen und in einer Kapsel aus Gelatine versiegelt. Die Kapsel wurde anschließend in der Mitte eines Strohhalmes befestigt und dann in den Probehalter gegeben. Zur Bestimmung des magnetischen Moments und der magnetischen Suszeptibilität wurden feldabhängige Messungen (0-50000 Oe) bei 300 K bzw. 2 K, sowie temperaturabhängige Messungen (2-300 K) bei 500 bzw. 5000 Oe durchgeführt. Des Weiteren wurde mit Hilfe der zero-field cooled/field cooled (zfc/fc) Methode auf Supraleitfähigkeit getestet. Die Probe wird dabei während der Messung durch eine supraleitende Detektorspule (siehe **Abbildung 8**) geschoben, die außerhalb der Probenkammer und in der Mitte des Magnets liegt.

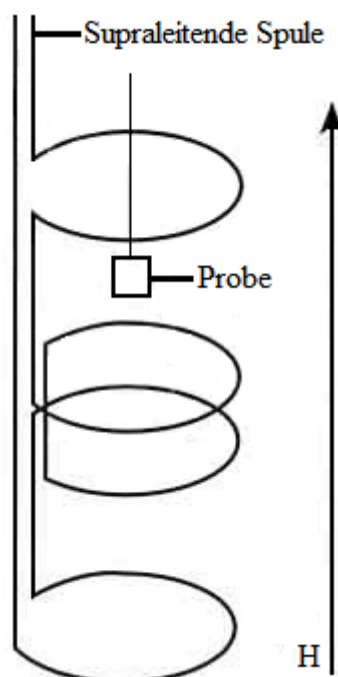


Abbildung 8: Supraleitende Detektorspule in eigener Darstellung nach QUANTUM DESIGN.³⁴

Die Spule besteht aus einem einzelnen Stück supraleitenden Draht, der nach Art eines sogenannten „second-derivate“ Gradiometers gewunden ist, um Signalrauschen und Störungen zu reduzieren.³⁴ Die Spule ist mit einem SQUID-Sensor verbunden und bildet damit einen geschlossenen supraleitenden Stromkreislauf. Bewegt sich nun die Probe in die Spule hinein, induziert deren magnetischer Moment eine Veränderung des magnetischen Feldes und daraus resultierend einen Stromfluss in der Detektorspule. Eine Veränderung des Stromflusses in der

Spule zieht eine Veränderung der SQUID-Sensor Ausgangsspannung, die proportional zum magnetischen Moment der Probe ist, nach sich.³⁴ Mit Hilfe einer Verbindung mit bekannter Masse und magnetischer Suszeptibilität kann das Gerät kalibriert werden und in Abhängigkeit von den Veränderungen dieses Standards sehr genaue Resultate liefern. Die Daten werden mit dem integrierten Programm MPMS MultiVu (QUANTUM DESIGN) gesammelt und im CGS-Einheitensystem ausgegeben.³⁵ Sowohl SI-, als auch CGS-Einheiten sind in der Literatur vertreten. In dieser Arbeit werden die ausgegebenen CGS-Einheiten für die Darstellung der magnetischen Eigenschaften benutzt. Zur Umwandlung der Einheiten kann die Umrechnungstabelle des amerikanischen „NATIONAL BUREAU OF STANDARDS“ genutzt werden.³⁶ Für die Auswertung, Korrektur und graphische Darstellung der Daten wurde die Software ORIGINPRO verwendet.³⁷ Für den tatsächlichen bzw. korrigierten magnetischen Moment M_{korr} muss der diamagnetische Anteil des Probenhalters mit einbezogen werden, es gilt:

$$M_{\text{korr}} = M_{\text{obs}} + H \cdot m_k \cdot K_{\text{dia}}$$

Dabei ist M_{obs} das experimentell bestimmte magnetische Moment [emu], H die magnetische Feldstärke [Oe], m_k die Masse der Gelkapsel [g] und K_{dia} der diamagnetische Korrekturfaktor des Probehalters ($-3.927 \cdot 10^{-7}$ emu/g). Die Massensensibilisierung M_g [emu/g] bzw. molare Sensibilisierung M_{mol} [emu/mol] können wie folgt berechnet werden:

$$M_g = \frac{M_{\text{korr}}}{m} \text{ und } M_{\text{mol}} = \frac{M_{\text{korr}} \cdot M}{m}$$

Die Massensensibilisierung χ_g [emu/(g·Oe)] und die molare Sensibilisierung χ_{mol} [emu/(mol·Oe)] können mit folgenden Formeln berechnet werden:

$$\chi_g = \frac{M_g}{H} \text{ und } \chi_{\text{mol}} = \frac{M_{\text{mol}}}{H}$$

Weil alle Materialien einen diamagnetischen Anteil besitzen, muss dieser für die Bestimmung der Sensibilisierung von nicht diamagnetischen Verbindungen subtrahiert werden.³⁸ Eine ungefähre Einschätzung des diamagnetischen Anteils der Sensibilisierung gelingt mit Hilfe von Tabellen mit Pascal Konstanten, indem die diamagnetischen Anteile jedes Atoms addiert werden.³⁸⁻⁴¹ Aufgrund der hohen Sensitivität (bis zu 10^{-8} emu) des Gerätes führen schon kleinste Verunreinigungen, vor allem bei niedrigen Feldstärken zu Beeinträchtigungen der Messungen und Ergebnisse.

2.5.2 Erscheinungsformen des Magnetismus

Eine umfassende Beschreibung der verschiedenen Erscheinungsformen des Magnetismus und deren Theorie kann in gängigen Lehrbüchern wie von COEY oder CULLITY und GRAHAM nachgelesen werden.⁴²⁻⁴³ Im Rahmen dieser Methodenbeschreibung soll kurz auf die wichtigsten Merkmale bzgl. einer Bestimmung der magnetischen Eigenschaften mittels SQUID eingegangen werden. Für die verschiedenen Typen des Magnetismus sind in **Tabelle 4** die Größenordnung der Suszeptibilitäten aufgelistet und in **Abbildung 9** modelhaft die Orientierung der magnetischen Dipole gezeigt.

Tabelle 4: Auflistung der groben Größenordnungen der magnetischen Suszeptibilität der verschiedenen Arten des Magnetismus.

Typ	Vorzeichen χ	Größenordnung χ
Diamagnetismus	Negativ	$\sim 10^{-6} - 10^{-5}$
Paramagnetismus	Positiv	$\sim 10^{-6} - 10^{-3}$
Ferromagnetismus	Positiv	$\sim 10^{-5} - 10^{-3}$
Antiferromagnetismus	Positiv	$> 10^{-3}$
Ferrimagnetismus	Positiv	$> 10^{-3}$




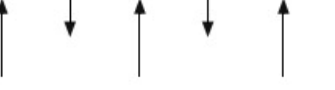
Paramagnetismus 	Statistisch verteilte Momente. Ausrichtung im externen Feld. Gilt oberhalb von T_C und T_N
Ferromagnetismus 	Parallele Anordnung der magnetischen Momente.
Antiferromagnetismus 	Antiparallele Anordnung benachbarter Momente. Auslöschung der Momente auf nahezu 0.
Ferrimagnetismus 	Antiparallele Anordnung der Momente. Keine Auslöschung durch verschieden große Momente.

Abbildung 9: Schematische Darstellung der magnetischen Momente in den verschiedenen Arten des Magnetismus.

Diamagnetismus

In Verbindungen die keine ungepaarten Elektronen vorweisen ist Diamagnetismus die einzige Art von Magnetismus. Nach der REGEL VON LENZ ist der durch ein externes Magnetfeld induzierte Strom entgegengesetzt zum äußeren Feld gerichtet. Der Diamagnet wird also aus dem äußeren Feld herausgezogen bzw. stößt dieses ab, wie in **Abbildung 10** an den verdrängten Feldlinien erkennbar ist.

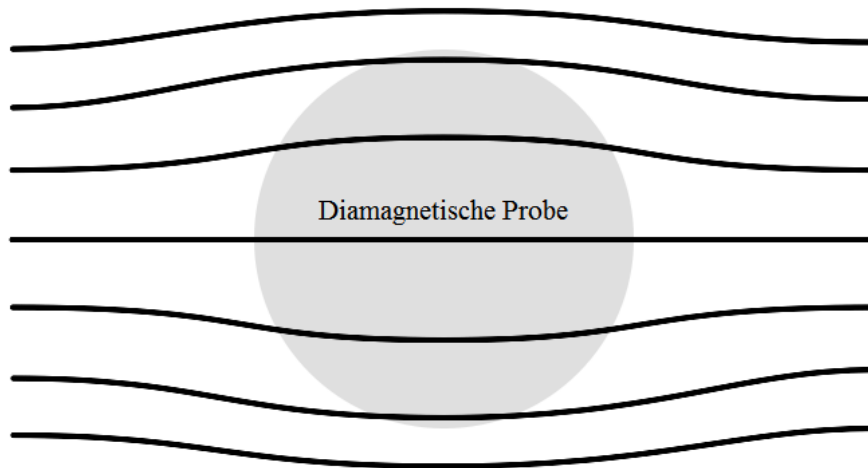


Abbildung 10: Schematische Darstellung eines Diamagneten der ein externes Feld abstößt.⁴⁴

Für einen Diamagneten nehmen die Magnetisierung und die magnetische Suszeptibilität einen Wert kleiner Null an, das magnetische Verhalten eines Diamagneten ist dabei reversibel. Zur Visualisierung kann die Feldstärke H gegen die Massensmagnetisierung M_g bzw. molare Magnetisierung M_{mol} aufgetragen werden, wobei eine lineare Funktion mit negativer Steigung erhalten wird.

Paramagnetismus

Paramagnetismus beruht auf dem Vorhandensein von ungepaarten Elektronen, die aufgrund ihres Spins ein magnetisches Dipolmoment besitzen. Wird ein externes Magnetfeld angelegt richten sich die vorher ungeordneten magnetischen Momente parallel dazu aus, was im Gegensatz zum Diamagnetismus zu einer Verstärkung bzw. Anziehung des äußeren Magnetfelds führt (siehe **Abbildung 11**). Es werden positive Werte für die Magnetisierung und Suszeptibilität erhalten. Die Reversibilität des magnetischen Verhaltens hingegen bleibt unverändert. Analog zum Diamagneten kann der Paramagnetismus mit Hilfe einer Auftragung von H gegen M_g oder M_{mol} erkannt werden, indem eine lineare Funktion mit positiver Steigung erhalten wird.

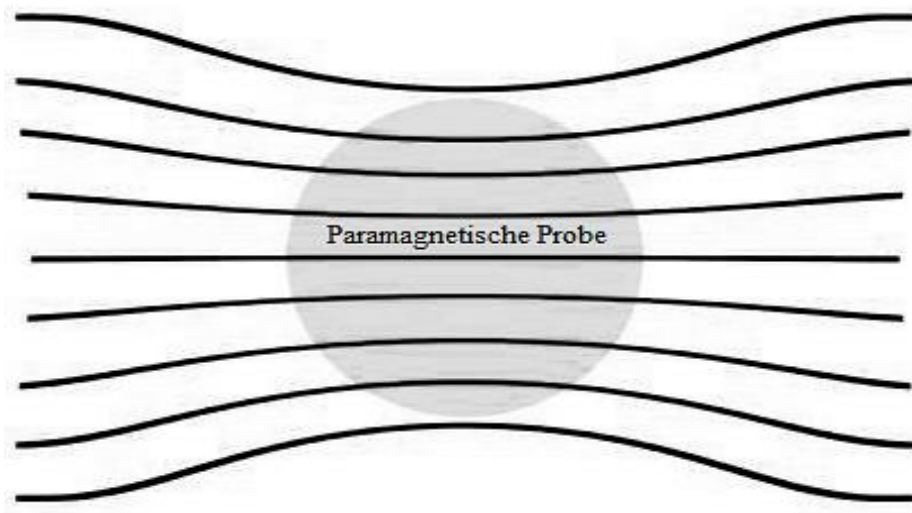


Abbildung 11: Schematische Darstellung eines Paramagneten, der durch das externe Feld angezogen wird.⁴⁴

Der Paramagnetismus selbst kann in verschiedene Arten unterteilt werden, den temperaturabhängigen Curie- und Curie-Weiss Paramagnetismus sowie Langevin („free spin“) Paramagnetismus, den nahezu temperaturunabhängigen Pauli-Paramagnetismus und den temperaturunabhängigen Van-Vleck-Paramagnetismus, wobei die beiden letztgenannten nur sehr kleine Werte für die magnetische Suszeptibilität annehmen.⁴² Zur Unterscheidung werden vor allem Temperaturabhängigkeit und Größenordnung der Suszeptibilität benutzt. Dazu wird die Temperatur gegen χ_{mol} oder deren Kehrwert aufgetragen, dabei entspricht die Steigung der Curie-Konstanten C , die zur Berechnung des effektiven magnetischen Momentes dient.³⁴

Abbildung 12 zeigt schematisch die Unterscheidung von Curie- und Curie-Weiss-Paramagnetismus.

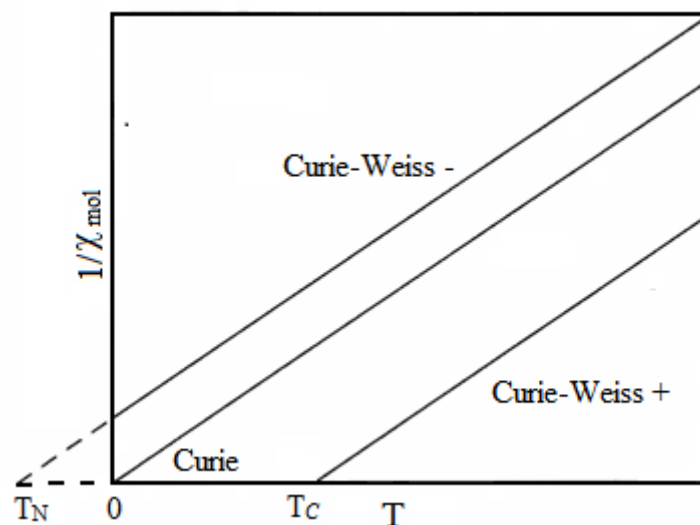


Abbildung 12: Auftragung von Temperatur gegen die inverse molare Suszeptibilität zur Veranschaulichung von Curie- und Curie-Weiss-Paramagnetismus. Mit T_C als Curie-Temperatur und T_N als Neel-Temperatur.

Liegt Curie-Paramagnetismus vor, so schneidet die lineare Funktion die Abszisse bei 0. Für den Curie-Weiss-Paramagnetismus kann die Abszisse entweder im negativen oder positiven Bereich geschnitten werden. Der Unterschied beruht darauf, dass beim Curie-Weiss-Paramagnetismus zusätzlich zur Wechselwirkung mit dem Magnetfeld (Curie-Paramagnetismus) auch Wechselwirkungen zwischen magnetischen Dipolen verschiedener Atome beitragen. Diese können entweder die parallele (Curie-Weiss +) bzw. antiparallele (Curie-Weiss -) Ausrichtung im Magnetfeld unterstützen.³⁴ Die materialspezifische Curie-Temperatur T_C und Neel-Temperatur T_N kennzeichnen einen reversiblen Phasenübergang von ferromagnetischen (T_C) bzw. antiferromagnetischen (T_N) Eigenschaften unterhalb dieser Temperatur zu paramagnetischen Eigenschaften darüber.

Ferromagnetismus

Ferromagneten bestehen aus sogenannten Weiss'schen Bezirken, in denen sich magnetische Momente spontan parallel ausrichten. Nach Außen erscheint der Ferromagnet aufgrund der statistischen Anordnung dieser Bezirke als nicht magnetisch. Wird ein externes Feld angelegt richten sich alle Spins parallel aus, wobei ein starkes magnetisches Moment generiert wird. Ferromagnetismus kann an der charakteristischen Kurve erkannt werden, wenn H gegen M_g bzw. M_{mol} aufgetragen wird. Im Gegensatz zum Dia- und Paramagnetismus besteht keine Reversibilität und folglich wird kein linearer Graph erhalten (siehe **Abbildung 13**).

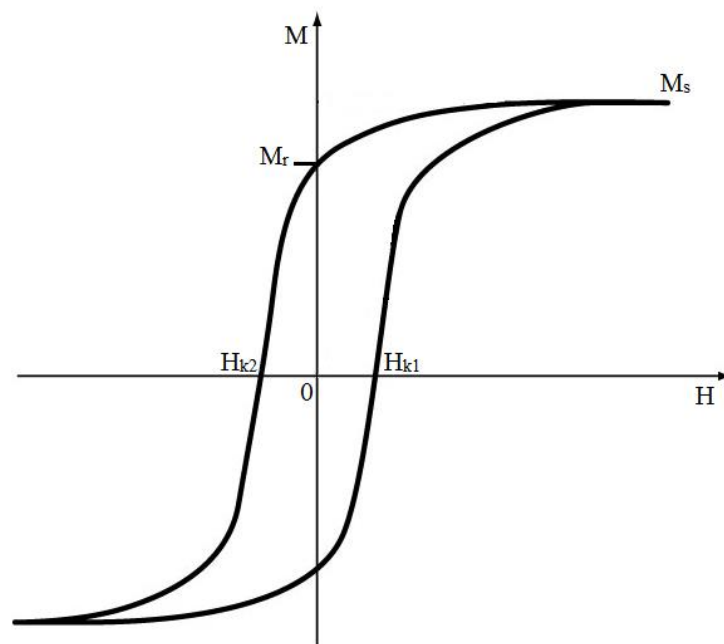


Abbildung 13: Schematische Darstellung der irreversiblen Magnetisierung von Ferromagneten im Feld H (Eigene Darstellung nach SCHÄFER).⁴⁵

Die charakteristische Form der Kurve wird Hysterese genannt und beschreibt die Irreversibilität der Magnetisierung. Wird das magnetische Feld erhöht, so steigt M bis zum Maximalwert der Sättigungsmagnetisierung M_s an, welche eine materialspezifische Eigenschaft ist. Wird H anschließend verringert, folgt die Kurve einem anderen Weg. Bei $H = 0$ bleibt eine restliche Magnetisierung M_r oder auch Remanenz genannt bestehen. Eine große Remanenz (harter Ferromagnet) ist beispielsweise für Speichermedien gewünscht, eine geringe (weicher Ferromagnet) vor allem für Transformatorkerne.³⁴ Um die Magnetisierung auf den Wert 0 sinken zu lassen, ist die sogenannte Koerzitivfeldstärke H_k nötig, deren Größe ebenfalls entscheidender Faktor für die oben genannten Anwendungen ist. In **Abbildung 14** wird der Phasenübergang von ferromagnetischen zu paramagnetischen Eigenschaften oberhalb von T_C bzw. die spontane Magnetisierung für Temperaturen unterhalb von T_C gezeigt. Da die Suszeptibilität von der vorhergehenden Magnetisierung abhängt wird im ferromagnetischen Bereich T gegen M_s und im paramagnetischen Bereich T gegen den Kehrwert von χ aufgetragen.

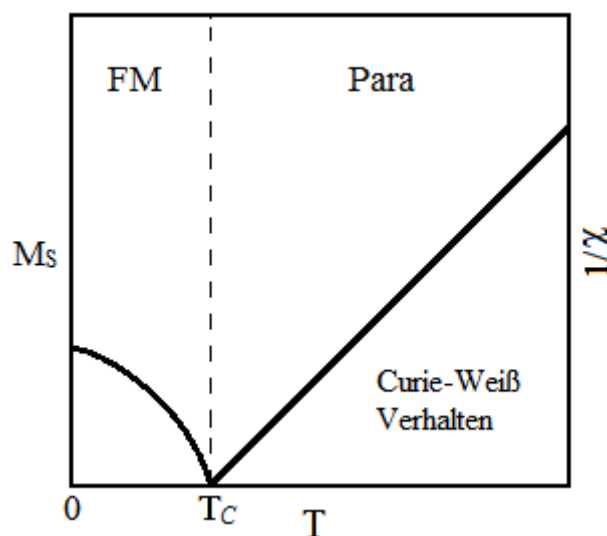


Abbildung 14: Bildliche Darstellung eines reversiblen Phasenüberganges von ferromagnetischen (FM) zu paramagnetischen (Para) Eigenschaften bei T_C .

Unter der Curie-Temperatur liegt eine ferromagnetische Ordnung vor, bei der alle Momente die gleiche Orientierung besitzen und zusammen ein großes magnetisches Moment bilden. Übersteigt die Temperatur T_C , werden die magnetischen Dipole aufgrund der höheren Wärmebewegung bzw. Temperaturschwingungen statistisch innerhalb des Ferromagneten verteilt, weshalb Curie-Weiss-Paramagnetismus herrscht.⁴⁶

Antiferromagnetismus

In einem Antiferromagneten sind benachbarte magnetische Dipole immer antiparallel zueinander angeordnet, weshalb sich diese gegenseitig auslöschen und somit ein magnetisches Moment bilden das nahezu null (im idealen Fall am absoluten Nullpunkt gleich null) beträgt. Daraus resultiert eine Fernordnung von nicht unabhängigen Dipolen, wie bei Ferromagneten. Ebenso kann bei einer Auftragung der inversen Suszeptibilität gegen die Temperatur ein reversibler Phasenübergang bei der Neel-Temperatur T_N von antiferromagnetisch unterhalb zu Curie-Weiss-Paramagnetismus oberhalb von T_N beobachtet werden (siehe **Abbildung 15**).⁴⁶

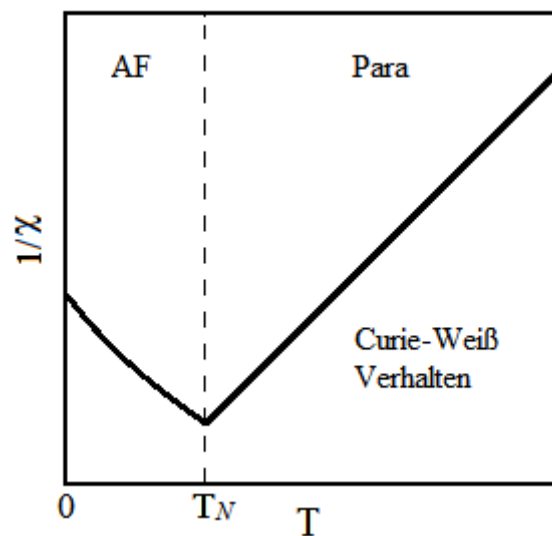


Abbildung 15: Schematische Darstellung der inversen Suszeptibilität gegen T zur Veranschaulichung des reversiblen Übergangs von antiferromagnetischen (AF) zu paramagnetischen (Para) Curie-Weiß Verhalten bei T_N .

Ferrimagnetismus

Ferrimagneten zeigen sich bezüglich ihres Feld- und Temperaturabhängigen magnetischen Verhaltens nahezu identisch zu Ferromagneten. Die geringere Magnetisierung und Suszeptibilität im Vergleich mit einem Ferromagneten kann mit der Anordnung der magnetischen Dipole auf atomarer Ebene erklärt werden, die eher einem Antiferromagneten ähnelt. Die magnetischen Momente sind antiparallel angeordnet, löschen sich aber im Gegensatz zum Antiferromagnetismus nicht aus, weil sie nicht die gleiche Größenordnung besitzen. Der größere Moment richtet sich parallel zum externen Feld aus, der kleinere entgegengesetzt, wobei insgesamt ein messbarer magnetischer Moment entsteht.^{34, 46}

2.5.3 Zero-field cooled/field cooled (zfc/fc) Messungen

Zur Ermittlung von irreversiblen magnetischen Verhalten für Ferro- bzw. Ferrimagneten und zur Bestimmung von Supraleitfähigkeit kann die sogenannte zero-field cooled/field cooled (zfc/fc) Methode verwendet werden. Für den zfc-Teil der Messung wird die Probe dabei zuerst ohne externes Feld auf ca. 2 K abgekühlt. Anschließend wird ein externes Feld angelegt und abschließend die Magnetisierung temperaturabhängig bis 300 K bestimmt. Für den fc-Teil wird die Magnetisierung der erwärmten Probe im Anschluss an die zfc-Messung temperaturabhängig im externen Feld beim Abkühlen auf ca. 2 K bestimmt. **Abbildung 16** zeigt exemplarisch die Ergebnisse einer idealisierten zfc/fc Messung an einem Ferromagneten.

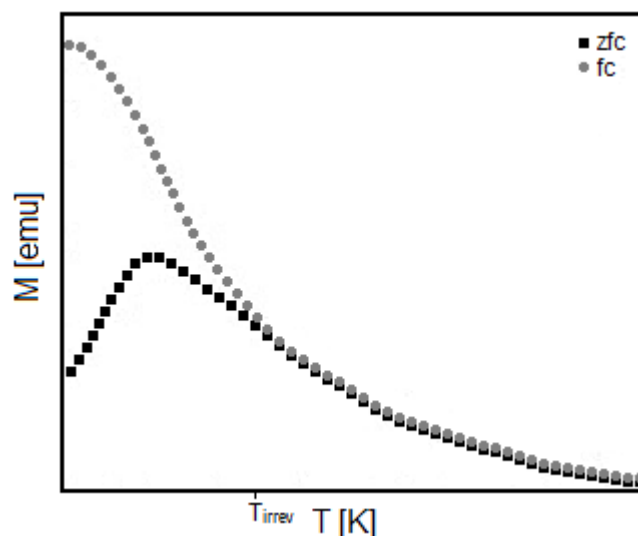


Abbildung 16: Schematische Darstellung einer zfc/fc Messung an einem Ferromagneten zur Visualisierung von irreversiblen magnetischen Verhalten (Eigene Darstellung nach NEUMANN).⁴⁷

In dieser idealisierten Darstellung kann die Irreversibilität des magnetischen Verhaltens deutlich für Temperaturen unter T_{irrev} erkannt werden, da die Kurven stark voneinander abweichen. Das zuvor angelegte Feld und der Temperaturzyklus sind also entscheidend für den Verlauf der Kurve, was auch als „*history dependence*“ bezeichnet wird.^{42, 48-49}

2.5.4 Supraleitfähigkeit

Supraleiter zeigen einzigartige elektrische und magnetische Eigenschaften und können mit Hilfe von zfc/fc Messungen charakterisiert werden. Eine wichtige Materialeigenschaft ist die sogenannte kritische Temperatur bzw. Sprungtemperatur T_C , welche den Übergang von supraleitend zu normalem nicht supraleitendem Verhalten anzeigt. Diese ist für die meisten Materialien sehr klein. Unter den supraleitenden Elementen haben beispielsweise Niob mit 9.25 K unter Normaldruck, Lithium mit 20 K unter hohen Druck (50 GPa) oder Calcium mit 29 K (~220 GPa) die höchsten Sprungtemperaturen.⁵⁰⁻⁵¹ Für oxidfreie Verbindungen sind MgB_2

mit einer Sprungtemperatur von 39 K und $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeAsF}$ mit 56 K die bisher vielversprechendsten Materialien.⁵²⁻⁵³ Für eine einfache, kostengünstige und leichter verfügbare Kühlung, sollte die Sprungtemperatur über 77 K liegen, damit statt flüssigem Helium flüssiger Stickstoff verwendet werden kann. Diese T_C werden in Kupferoxid basierten Hochtemperatursupraleitern wie dem zuerst entdeckten $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (~93 K) oder mit Tl substituierten $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+x}$ (>130 K), dem Material mit der bisher höchsten bekannten Sprungtemperatur bei Normaldruck, erreicht.⁵⁴⁻⁵⁷ Wie bei den Elementen kann die Sprungtemperatur auch in anderen Materialien durch sehr hohe Drücke gesteigert werden. 2015 wurde berichtet, dass H_2S (aus Zersetzung von H_2S) unter bis zu 200 GPa Druck eine Sprungtemperatur von 203 K aufweist und damit die höchste jemals in der Literatur veröffentlichte Sprungtemperatur besitzt.⁵⁸⁻⁵⁹ **Abbildung 17** zeigt die zeitliche Entwicklung bzw. Entdeckung von ausgewählten Verbindungen und deren Sprungtemperaturen.

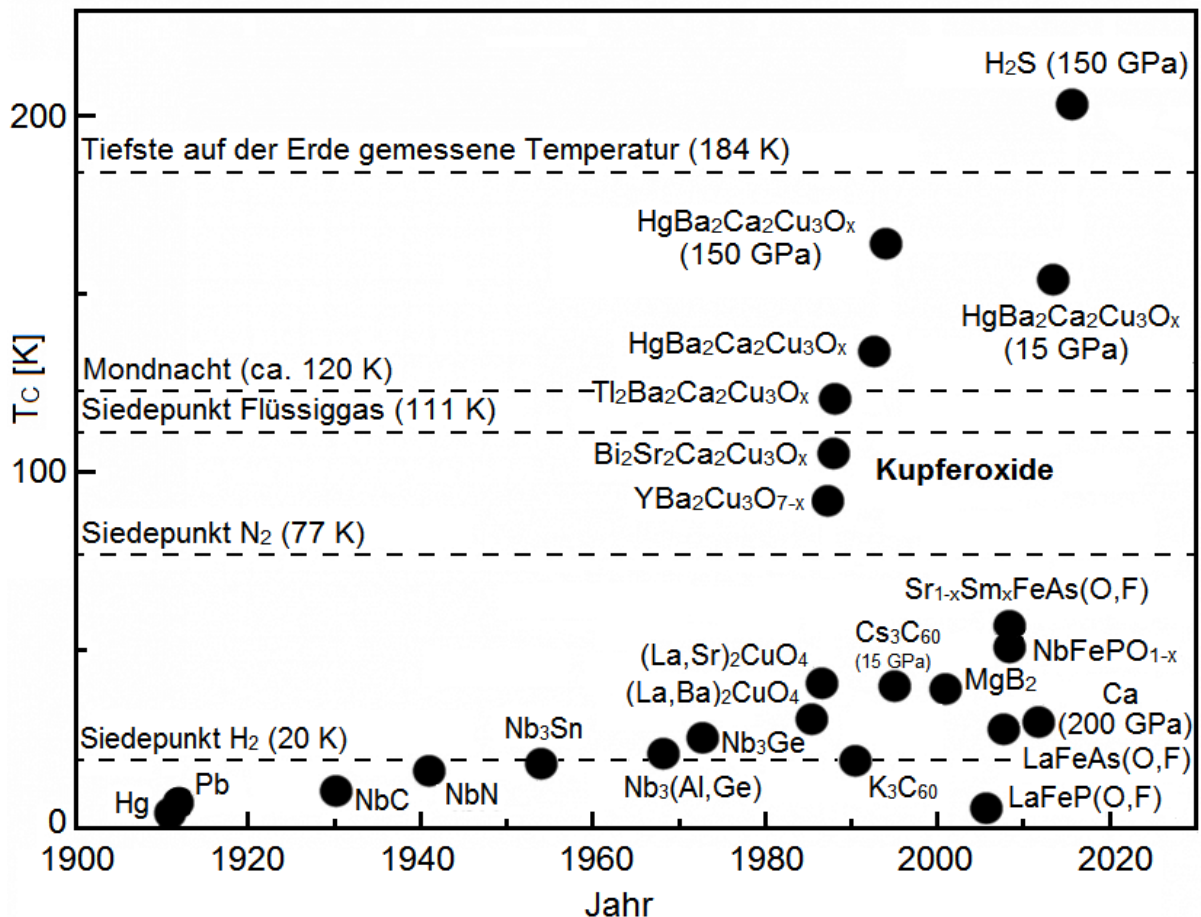


Abbildung 17: Zeitliche Abfolge der Entdeckung ausgewählter Supraleiter und deren Sprungtemperaturen.

Unterhalb der jeweiligen T_C treten bei Supraleitern einzigartige Phänomene auf. Wenn die Sprungtemperatur beim Abkühlen unterschritten wird fällt der elektrische Widerstand sprunghaft auf null und magnetische Felder werden durch Abschirmströme abgestoßen. Dieses

Verhalten kann genutzt werden, um Supraleitfähigkeit und die Sprungtemperatur des vorhandenen Materials mit Hilfe eines SQUID zu bestimmen. Zur Visualisierung kann analog zu Ferromagneten eine feldabhängige Messung der Magnetisierung durchgeführt werden. Außerdem kann so zwischen Supraleiter von Typ-I und Typ-II unterschieden werden (siehe **Abbildung 18**).

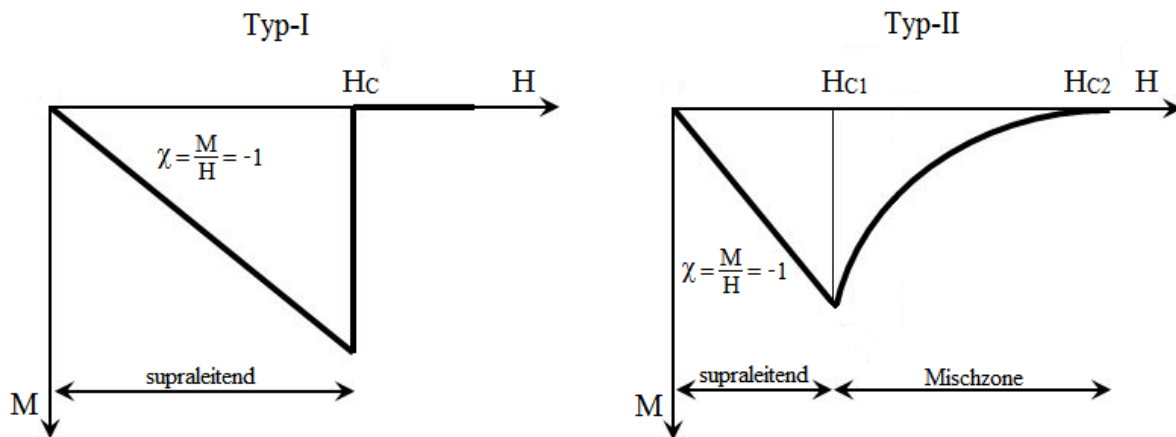


Abbildung 18: Schematische Darstellung der feldabhängigen Magnetisierung von idealen Supraleitern von Typ-I und Typ-II.

Bis zu einem kritischen Feld H_C verhalten sich Typ-I Supraleiter wie ideale Diamagneten ($\chi = -1$), also ohne magnetisches Feld innerhalb des Materials. Danach fällt die Magnetisierung abrupt auf null und die Supraleitfähigkeit geht verloren. Typ-II Supraleiter verhalten sich bis zu H_{C1} analog zu Typ-I Supraleitern wie ein idealer Diamagnet. Darüber hinaus werden die Abschirmströme mit steigendem externem Feld immer weiter durchdrungen, weshalb sich die Magnetisierung stetig bis zur zweiten kritischen Feldstärke H_{C2} auf null verringert. Daraus folgt, dass vor H_{C1} (Meißner-Phase) Supraleitfähigkeit besteht, zwischen H_{C1} und H_{C2} (Shubnikov-Phase) sowohl Supraleitung, als auch normale Leitfähigkeit existiert und ab H_{C2} die Supraleitfähigkeit verloren geht.⁶⁰ In der Praxis werden abweichend zu den idealen Graphen aus **Abbildung 18** aufgrund von Fehlstellen in den Supraleitern irreversible Hysteresekurven (siehe **Abbildung 19**) erhalten. Diese Defekte sind nötig um eine Dissipation innerhalb des Materials zu verhindern, da ansonsten ein Stromfluss ohne elektrischen Widerstand in idealen Typ-II Supraleitern für $H > H_{C1}$ nicht möglich ist. Eine genauere Erklärung dieser Vorgänge kann beispielsweise in dem von SEIDL editierten Buch „Applied Superconductivity“ nachgelesen werden.⁶¹

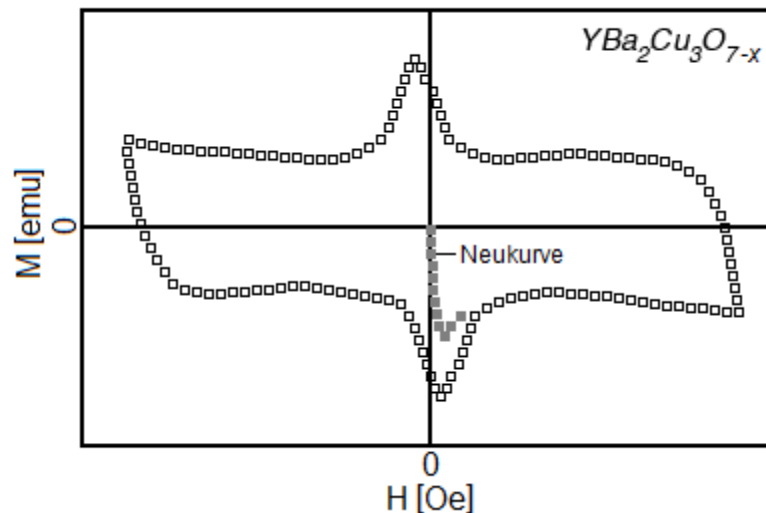


Abbildung 19: Modelhafte Darstellung einer irreversiblen Hysteresekurve von Supraleitern wie $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ zur Veranschaulichung des Einflusses von Defekten in Realsystemen (Eigene Darstellung nach WEN).⁶²

Zur Bestimmung von T_C wird für supraleitende Materialien eine zfc/fc Messung durchgeführt. Zusätzlich zu T_C können die Irreversibilität der Magnetisierung bzw. Suszeptibilität, der Meißner Effekt (fc-Teil) und vorhandene magnetische Abschirmungen (zfc-Teil) bestimmt werden. Es muss dabei beachtet werden, dass sich eine zfc/fc Messung nicht eignet, um quantitativ den Anteil an supraleitendem Material in einer mehrphasigen Probe zu ermitteln. Während des fc-Teils der Messung wird das supraleitende Material bei angelegtem Feld langsam abgekühlt, wobei das magnetische Feld bei T_C vollständig aus dem inneren der Probe abgestoßen wird (vgl. idealer Diamagnet). Diese Verdrängung des magnetischen Feldes ist als Meißner Effekt bekannt. Daraus resultiert, dass die Magnetisierung und Suszeptibilität sprunghaft einen negativen Wert annehmen. Der zfc-Teil der Messung wird verwendet, um magnetische Abschirmungen zu messen, indem die supraleitende Probe zuerst ohne angelegtes Feld abgekühlt wird. Ein anschließend eingeschaltetes externes Feld induziert Abschirmströme, die nur fließen, wenn Supraleitung gegeben ist.⁶¹ In **Abbildung 20** ist zu erkennen, dass die Suszeptibilität bei sehr niedrigen Temperaturen einen deutlich negativen Wert (maximal -1 für ideales diamagnetisches Verhalten) annimmt, was auf starke Abschirmströme schließen lässt. Bei steigender Temperatur werden die Abschirmströme von dem externen Feld immer weiter durchdrungen, bis hin zu T_C bei der die Supraleitfähigkeit verloren geht und somit auch keine Abschirmströme mehr fließen können. Die Suszeptibilität ist sowohl für den fc- als auch zfc-Teil der Messung oberhalb von T_C gleich null. Außerdem verlaufen beide Kurven bis T_{irrev} absolut gleich, darunter tritt das irreversible magnetische Verhalten von supraleitenden Materialien zutage, wobei die zfc-Kurve deutlich steiler abfällt.

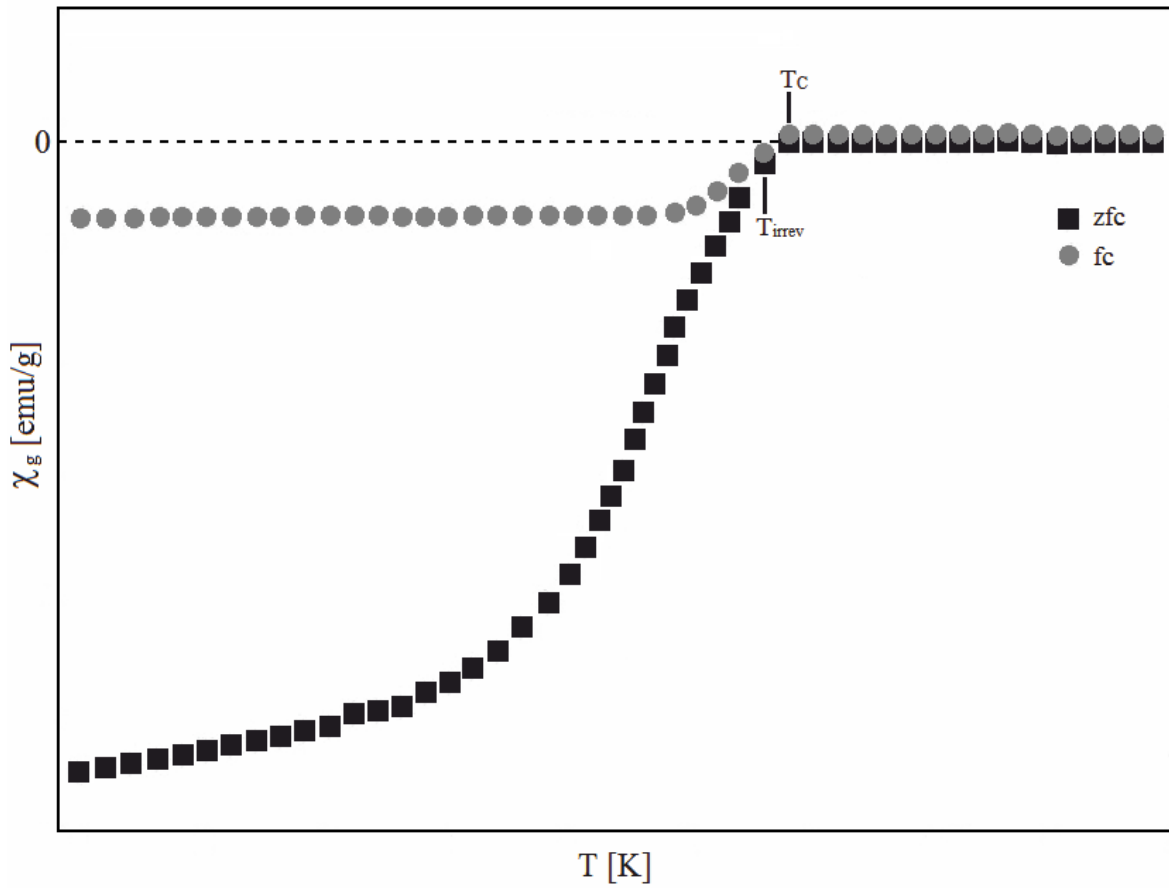


Abbildung 20: Schematische Darstellung einer zfc/fc Messung eines supraleitenden Materials zur Visualisierung des irreversiblen Verhaltens und zur Bestimmung von T_c , Meisner-Effekt und magnetischer Abschirmung (Eigene Darstellung nach ISRAEL).⁶³

2.6 Thermoelektrische Messungen

Der steigende Bedarf an Energie gekoppelt mit dem vergrößerten Bewusstsein für effizientere Ressourcennutzung und Recycling erfordert Materialien, die entweder leicht zyklisiert werden können oder bisher ungenutzte bzw. verworfene Ressourcen nutzen. Effiziente thermoelektrische Materialien passen in dieses Anforderungsprofil, da sie Abfallwärme, die in vielen Prozessen ungenutzt an die Umgebung abgegeben wird, in Strom umwandeln können. Der detaillierte theoretische Hintergrund zur Thermoelektrik, Prinzipien thermoelektrischer Generatoren, Anwendungen dieser Generatoren und thermoelektrische Kühlung können in „*Thermoelectrics - Basic Principles and New Materials Developments*“ von NOLAS et al. und dem von ROWE editierten Lehrbuch „*CRC Handbook of Thermoelectrics*“ gefunden werden.⁶⁴⁻
⁶⁵ In diesem Abschnitt sollen die Kriterien zur Auswahl geeigneter thermoelektrischer Materialien, sowie die Bestimmung dieser Parameter mittels PPMS (*Physical Property Measurement System*) kurz und präzise erläutert werden. Für eine detailliertere Beschreibung wird auf geeignete Literatur verwiesen. Zur Beurteilung von Materialien bezüglich deren Eignung für thermoelektrische Anwendungen wird der dimensionslose Gütefaktor ZT benutzt.

$$ZT = \frac{S^2 \cdot \sigma}{\kappa} \cdot T$$

In ZT gehen der materialspezifische Seebeckkoeffizient $S = \Delta U / \Delta T$ [$\mu\text{V/K}$], die elektrische Leitfähigkeit σ [S/m], die thermische Leitfähigkeit κ [$\text{W/(m}\cdot\text{K)}$] und die Temperatur T [K] ein. Aus der Formel ist klar ersichtlich, dass ein geeignetes Material einen möglichst großen Seebeckkoeffizienten, hohe elektrische Leitfähigkeit und geringe Wärmeleitfähigkeit besitzen muss, um ZT zu maximieren. In **Abbildung 21** sind diese Parameter in Abhängigkeit der Ladungsträgerkonzentration schematisch dargestellt. Der beste Kompromiss aus hohem Seebeckkoeffizient, guter elektrischer und geringer Wärmeleitfähigkeit bzw. das Maximum von ZT liegt im Bereich zwischen Halbleitern und Halbmetallen. Weswegen diese Materialklassen vor allem in den Fokus für thermoelektrische Anwendungen genommen werden.

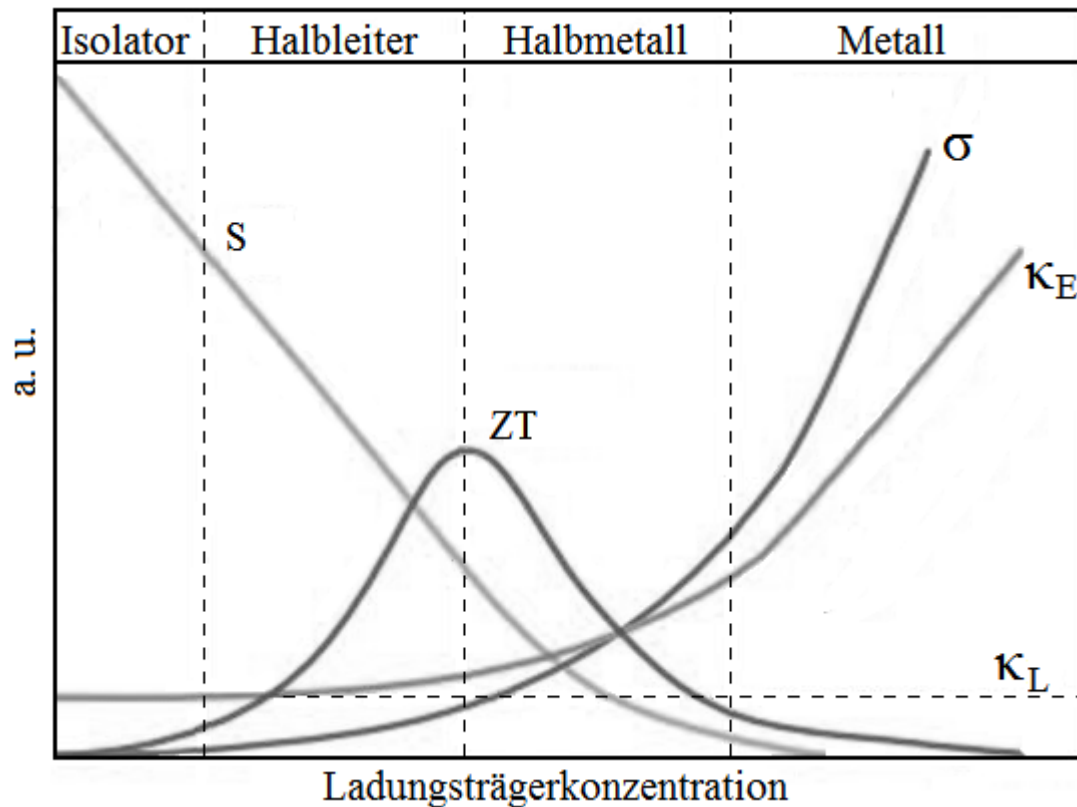


Abbildung 21: Schematische Darstellung der wichtigsten thermoelektrischen Parameter in Abhängigkeit der Ladungsträgerkonzentration n . Mit dem Seebeckkoeffizienten S , der elektrischen Leitfähigkeit σ , dem elektronischen (κ_E) und Gitter-Anteil (κ_L) der Wärmeleitfähigkeit und dem dimensionslosen Gütefaktor ZT (Eigene Darstellung nach CHEN).⁶⁶

Strategien zur Maximierung von ZT basieren meist darauf, den Gitter-Anteil der thermischen Leitfähigkeit zu minimieren, da die elektrische Leitfähigkeit nicht unabhängig vom elektronischen Anteil der Wärmeleitfähigkeit ist oder indem die Ladungsträgerkonzentration modifiziert wird.⁶⁵ Detaillierte Beschreibungen dieser Ansätze und verwendete Stoffklassen bzw. Materialien können u.a. in Lehrbüchern von ROWE oder NOLAS et al. sowie in *review* Artikeln von TRITT et al., NOLAS et al., TAN et al. oder KANATZIDIS gefunden werden.^{64-65, 67-70} Alle Thermoelektrischen Messungen wurden in Kooperation mit PROF. DR. WOLFGANG SCHERER und M. SC. A. FISCHER durchgeführt. Zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit, des Seebeckkoeffizienten, der thermischen Leitfähigkeit und des ZT -Wertes wurde ein PPMS (*Physical Property Measurement System*) der Firma QUANTUM DESIGN eingesetzt. Das vollautomatische Gerät (siehe **Abbildung 22**) erlaubt eine parallele Messung der vier oben genannten Parameter innerhalb eines Temperaturbereichs von 4-400 K. Eine thermoelektrische Charakterisierung bei hohen Temperaturen ist mit dem vorhandenen Gerät also nicht möglich.

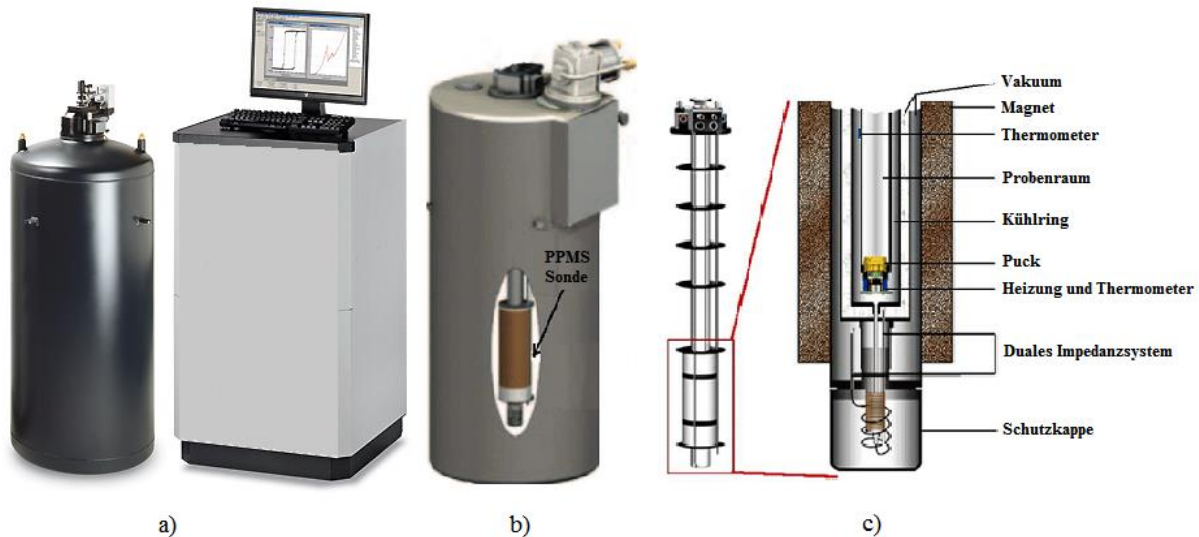


Abbildung 22: a) Vollautomatisches PPMS der Firma QUANTUM DESIGN. Links der gekühlte Dewar mit Messsystemen und rechts das Computerterminal zur Datenerfassung. b) Lage der Sonde innerhalb des Dewars. c) Links die Probensonde und rechts ein vergrößerter Querschnitt für eine verbesserte Sicht auf die Lage (Puck) der Probe.⁷¹

Erfahrungen aus früheren Messungen des Lehrstuhls zeigten, dass der ZT-Wert genauer bestimmt und reproduziert werden konnte, wenn die elektrische Leitfähigkeit zusätzlich zur simultanen Messung einzeln bestimmt wird und der erhaltene Wert für die Berechnung des ZT-Wertes verwendet wurde.

Prinzipiell können Proben am PPMS entweder mittels 2-Punkt Methode (Tablette) oder mit Hilfe der 4-Punkt Methode (zugeschnittener Stab) kontaktiert und im Anschluss charakterisiert werden. Bei beiden Methoden wird die Probe mittels Silberleitkleber (EPOTEK H31E) auf Epoxidbasis zwischen Kupferplättchen bzw. an Kupferdrähten befestigt und zum Aushärten des Epoxidharzes für 2 h bei 420 K im Ofen behandelt. In **Abbildung 23** ist die Kontaktierung der 2-Punkt Methode schematisch dargestellt.

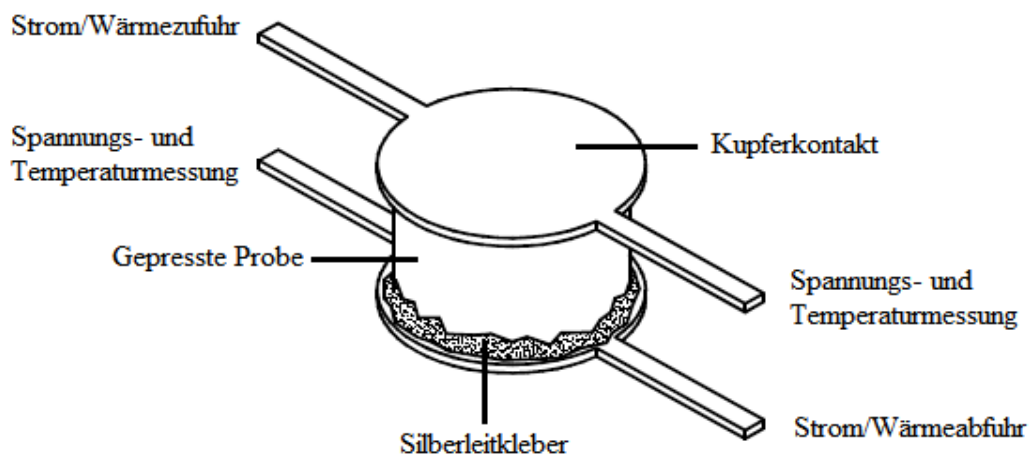


Abbildung 23: 2-Punkt Kontaktierung zur Messung der thermoelektrischen Eigenschaften (Eigene Darstellung nach Quantum Design).⁷¹

Vorteil der 2-Punkt Messung ist die einfachere und schnellere Vorbereitung. Gepresste Tabletten (Durchmesser 6 mm) werden ohne weitere Bearbeitung zwischen den Kupferplatten fixiert und nach dem Erhärten des Epoxidharzes im Probenhalter befestigt. Nachteilig wirkt sich die geringere Anzahl an Kontaktierungen auf die Genauigkeit der Messung aus, aufgrund der Beeinflussung von jeweils zwei gemessenen Parametern pro Kontakt aufeinander. So werden am oberen Kontakt an der einen Seite Wärme/Strom zugeführt und am anderen Ende dieses Kontaktes die Temperatur bzw. der Spannungsabfall gemessen. Analog dazu der untere Kontakt mit der Abführung von Wärme/Spannung und Bestimmung der Temperatur bzw. Spannungsabfalls. Die 2-Punkt Methode sollte demnach nur durchgeführt werden, wenn die thermischen und elektrischen Leitfähigkeiten deutlich größer als die der Kupferkontakte sind.⁷¹ Für die 4-Punkt Messung müssen die Tabletten in eine geeignete Form (Stab) geschnitten werden. Dazu wurde eine Fadensäge (Typ WS 22) der Firma K.D. UNIPRESS verwendet (siehe **Abbildung 24**). Die Säge verwendet einen 50 µm Wolframdraht, der während des Schneidevorgangs permanent mit einer Suspension aus Glycerin und Borcarbid beträufelt wird. Das Borcarbid übernimmt dabei die eigentliche Sägetätigkeit. Diese Methodik ist gekennzeichnet durch minimalsten Materialverlust und hohe Präzision.



Abbildung 24: Verwendete Fadensäge des Typs WS22 der Firma K.D. UNIPRESS.

Anschließend werden analog zu der 2-Punkt Messung vier Kupferkontakte an den zugeschnittenen Stab befestigt. Dieser kann dann am so genannten „Puck“ montiert werden welcher drauf folgend in die Probensonde eingesetzt wird, die wiederum in den gekühlten Dewar mit der Messeinheit gegeben wird (siehe dazu auch **Abbildung 22**). **Abbildung 25** zeigt schematisch die 4-Punkt Kontaktierung und einen Puck mit daran befestigter Probe.

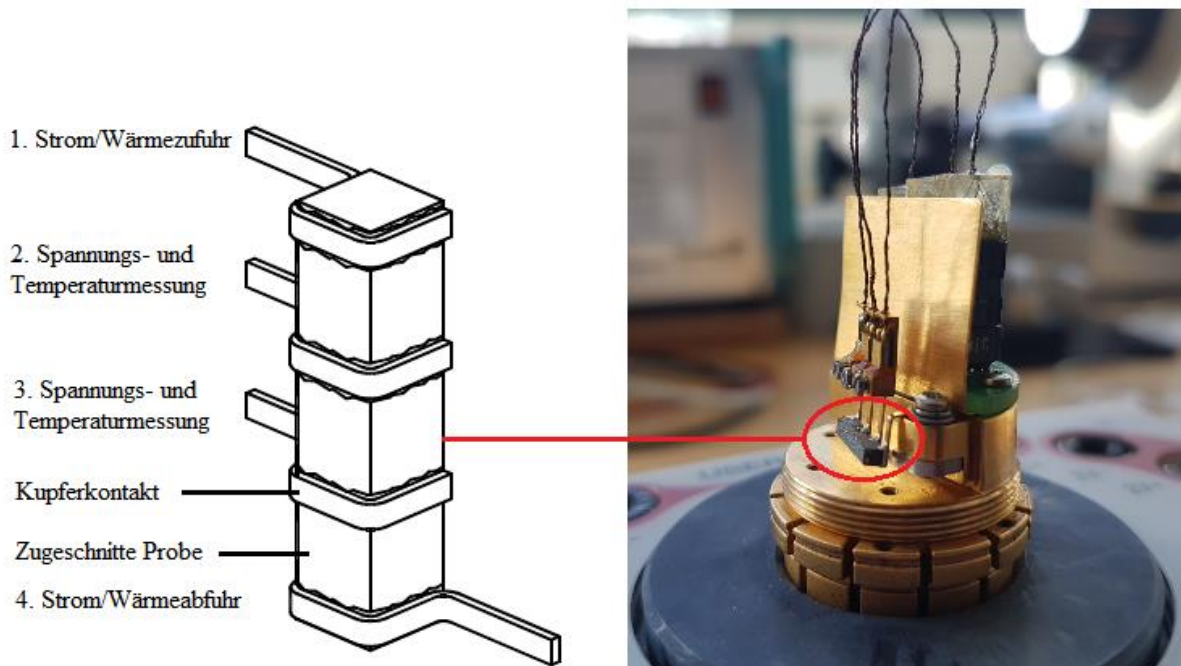


Abbildung 25: Links: Mit Fadensäge zugeschnittene 4-Punkt kontaktierte Probe. Rechts: Puck mit montierter und kontaktierter Probe (Eigene Darstellung nach Quantum Design).⁷¹

Für die 4-Punkt Messung wird der so genannte „*Thermal Transport Option Mode*“ verwendet, bei der die Probe unter Vakuum (10^{-6} bar) mit Hilfe von Helium auf 4 K abgekühlt wird, um sie anschließend langsam auf bis zu 400 K zu erhitzen und simultan den Seebeckkoeffizienten, die thermische- und elektrische Leitfähigkeit kontinuierlich zu bestimmen. Die verbesserte Genauigkeit kann auf die Verdoppelung der Kontaktierungen und räumliche Trennung von gemessenen Parametern, die sich gegenseitig beeinflussen, zurückgeführt werden. So wird der Probe über Kontakt 1 Wärme zugeführt und über Kontakt 4 wieder abgeleitet. Die beiden mittleren Kontakte 2 und 3 bestimmen jeweils die Temperatur und die induzierte Spannung bzw. Seebeckkoeffizienten. Für die elektrische Leitfähigkeit wird Strom durch die Probe geleitet, wobei der Spannungsabfall sowohl vor als auch nach dem Wärmeimpuls an den mittleren Kontakten gemessen wird.

Es zeigte sich, dass eine 2-Punkt und eine 4-Punkt Messung an derselben Probe deutlich unterschiedliche Werte für die Leitfähigkeiten ermittelten. Die Thermische Leitfähigkeit erhöhte sich im Falle der 4-Punkt Messung um den Faktor 2, wobei sich der elektrische

Widerstand um den Faktor 0.5 verringerte. Auf den berechneten ZT-Wert hatten diese unterschiedlichen Daten keinen Einfluss. Aus diesem Grund wurde, falls nicht anders erwähnt ausschließlich die 4-Punkt Messung zur Charakterisierung durchgeführt.

Das PPMS bietet viele Vorteile wie u.a. simultane Messung von allen wichtigen thermoelektrischen Größen, wobei die erhaltenen Werte aber auch kritisch betrachtet werden müssen, da sich Fehler aufgrund von Abhängigkeiten der Parameter untereinander insbesondere bei der Berechnung des ZT-Wertes addieren. Ein weiterer limitierender Faktor ist die Temperatur. Bei 400 K kann davon ausgegangen werden, dass der maximale ZT-Wert der meisten Verbindungen noch nicht erreicht ist und damit eine Aussage über mögliche Einsatzmöglichkeiten als Thermoelektrikum erschwert wird.

2.7 Theoretische Rechnungen

Die vorliegende Arbeit erfolgte im Rahmen eines größeren Projekts am Arbeitskreis zu ternären metallreichen Chalkogeniden vom Halbantiperowskit, Pyrit, Markasit und Skutterudit Strukturtyp. Im Projekt erfolgten teils bedingt durch die eingeschränkten Rahmenbedingungen im Aufbau des Arbeitskreises in Augsburg wesentliche experimentelle Arbeiten an der TU München. Damit kombiniert wurden sehr umfangreiche Computer-Modellierungen die von Herrn PROF. DR. R. WEHRICH, B. SC. J. ENDRIß, B. SC. W. REICHEL und B. SC. M. KLOPPER durchgeführt und deren Details in Masterarbeiten von J. ENDRIß, W. REICHEL, M. KLOPPER und M. NESSLAUER detailliert präsentiert werden. Wesentliche Ergebnisse (u. a. Abbildungen von Energie-Volumen Diagramme und Bandstrukturen) werden im Laufe dieser Arbeit dargestellt und sind entsprechend kenntlich gemacht. Die Berechnungen zu strukturellen Optimierungen, absoluten Energien und EoS („*equation of state*“) wurden mit dem Programm CRYSTAL14 anhand von LCGTF („*linear combination of Gaussian type functions*“) bearbeitet, wobei das Konvergenzkriterium auf $\Delta E = 10^{-8}$ eingestellt wurde.⁷²⁻⁷⁴ Die EoS Berechnungen wurden nach dem Prinzip von BIRCH-MURNAGHAN ausgeführt.⁷⁵⁻⁷⁷ Die elektronische Struktur bzw. die Bändermodelle wurden mit FPLO („*full potential local orbital method*“) berechnet.⁷⁸ Vorteil dieses Programmpakets ist, dass es nicht-relativistische, skalar-relativistische oder voll-relativistische (inkl. Spin-Bahn Kopplung) Rechnungen erlaubt. Damit können relativistische Effekte wie Bandinversion oder Anteile von Orbitalen an den jeweiligen Bändern visualisiert werden, etwa zur Beurteilung von Verbindungen bzgl. topologischer Isolator Eigenschaften. Komplementär bzw. alternativ zu CRYSTAL14 wurde das Programmpaket VASP („*The Vienna Ab initio Simulation Package*“) eingesetzt, dass mit Pseudopotentialen (PAW-Potentiale) und ebenen Wellen im Rahmen der DFT rechnet.⁷⁹⁻⁸¹ Die mit VASP erhaltenen Daten wurden mit Hilfe der Visualisierungsprogramme VESTA („*Visualization System for Electronic and Structural Analysis*“) und ENDEAVOUR dargestellt und als cif-file für die Verwendung in anderen Programmen wie DIAMOND abgespeichert.⁸²⁻⁸⁷ Für die Berechnungen wurden Standard LDA („*local density approximation*“) und GGA („*generalized gradient approximation*“) Funktionale sowie die hybriden HSE06 (HEYD-SCUSERIA-ERNZERHOF) und B3LYP (BECKE *three-parameter* LEE-YANG-PARR) verwendet.⁸⁸⁻⁹² Für Voraussagen wurde das Konzept nach BACHHUBER und PIELNHOFER verwendet, das verschiedene Pyrit und Markasit Ordnungsvarianten optimiert und vergleicht.^{1,9}

3. Pyrit- und Markasit-artige Strukturtypen und Verbindungen

In diesem Kapitel werden verschiedene binäre und ternäre Strukturtypen beschrieben und verglichen, die sich von Pyrit und Markasit ableiten. Zum Vergleich gemeinsamer und unterschiedlicher Strukturelemente wird ein erweitertes Ordnungsschema präsentiert. Es wird später für Strukturdiskussion und Bestimmungen von relativen Stabilitäten (Polymorphie) aus DFT-Modellierungen herangezogen. Die Strukturtypen werden unterschieden anhand ihrer prototypischen Vertreter, der Struktur-Berichtssymbolik und der auftretenden Raumgruppen.

3.1 Kristallstrukturen von Pyrit und Markasit

Pyrit, FeS_2 steht im Verdacht, eine wesentliche Rolle bei der Entstehung von Leben gespielt zu haben. Sowohl Pyrit (Strukturberichtssymbol C2, Raumgruppe $Pa\bar{3}$) als auch Markasit (C18, $Pnmm$) sind Polymorphe des FeS_2 . Beide stellen damit eigene Strukturtypen innerhalb der AX_2 Verbindungen dar. Die einfachste Herleitung ihrer Strukturen erfolgt von der NaCl-Struktur. Statt Cl^- Anionen liegen dabei $[\text{S}_2]^{2-}$ Hanteln in den Oktaederlücken der Packung aus Metallionen (hier Fe^{2+}). Die Unterschiede bestehen in der Orientierung der Hanteln, was insbesondere für ternäre Verbindungen verschiedene Ordnungsvarianten erlaubt, die in dieser Arbeit behandelt werden (s.u.). In der ICSD Datenbank können für Verbindungen des Pyrit Strukturtyps C2 nahezu 400 und für den Markasit Strukturtyp C18 ca. 200 Einträge gefunden werden.²⁸ Allein aufgrund der großen Anzahl an Kombinationsmöglichkeiten der Elemente A und X, sowie den daraus resultierenden verschiedenen Verbindungen und Eigenschaften besteht seit Jahrzehnten großes Interesse an diesen Strukturtypen. Eine große Anzahl der binären und ternären Verbindungen wurde in den 1960er Jahren von HULLIGER synthetisiert und auf physikalische Eigenschaften untersucht, wobei auch die Zusammenhänge von Substitutionen auf Struktur, magnetische und Halbleiter Eigenschaften analysiert wurden.^{14-17, 93-94} Basierend auf diesen grundlegenden Erkenntnissen wurden von damals bis heute zahlreiche Publikationen zu bekannten, sowie neuen binären und ternären Verbindungen der Pyrit-Markasit-Familie veröffentlicht. Beispiele sind Anwendungen von FeS_2 für die Optoelektronik oder CN_2 und PtN_2 als neue harte Materialien.⁹⁵⁻⁹⁷ Das folgende Kapitel handelt von Verbindungen der Zusammensetzung MAX , mit M als Übergangsmetall, A als Hauptgruppenmetall und X als Chalkogen, die sich von Pyrit und Markasit ableiten lassen, indem unter Symmetrierniedrigung die X_2 Atomlage der binären Verbindung aufgespalten wird und die neu entstanden Lagen der ternären Verbindung systematisch von A und X besetzt werden. Es geht dabei um Verbindungen wie FeAsS , CoAsS , NiSbS , oder CoSbS , das jüngst als Thermoelektrikum Aufmerksamkeit erweckte.⁹⁸⁻⁹⁹ Strukturell können Pyrit und Markasit

am einfachsten vor allem auf zwei Arten beschrieben werden. Erstens analog zu NaCl über die fcc-artige Packung der Kationen und die Lage der Anionen in den Oktaederlücken dieser Packung und zweitens über Koordinationspolyeder und deren Ecken- und Kantenverknüpfung. Pyrit kristallisiert kubisch in der Raumgruppe $Pa\bar{3}$, wobei Eisen eine kubisch flächenzentrierte Packung bildet in deren Oktaederlücken $[S_2]^{2-}$ Hanteln liegen (siehe Analogie zu NaCl, **Abbildung 26**). Die homoatomaren Hanteln sind parallel zu den 3-zähligen Drehachsen der Struktur ausgerichtet, deuten also auf die Mitten zweier gegenüberliegender Dreiecksflächen der Kationen Oktaeder und zeigen relativ zueinander vier unterschiedliche Orientierungen entlang der Raumdiagonalen.

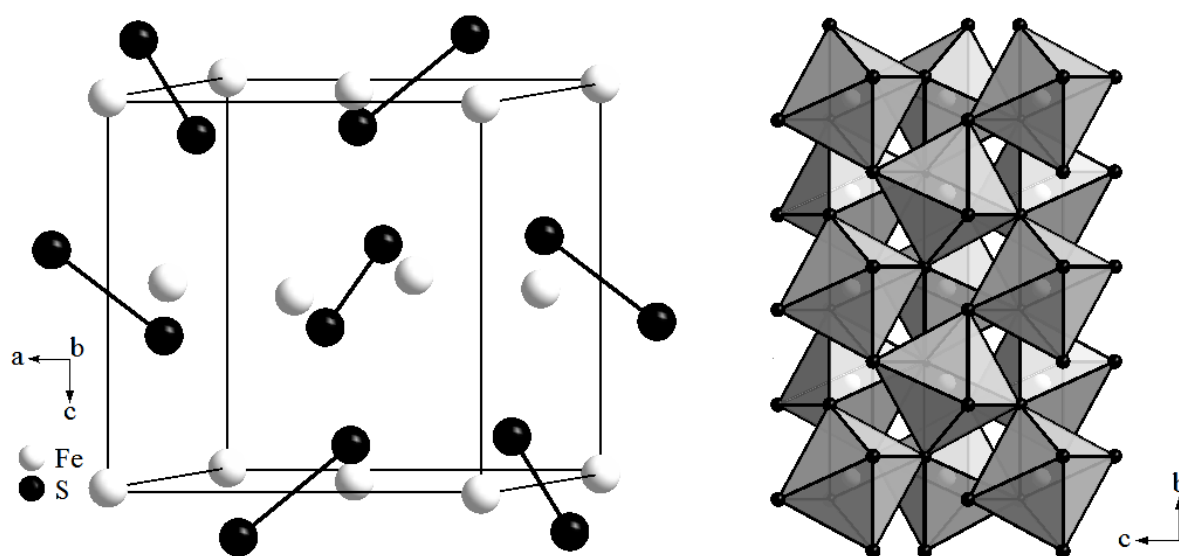


Abbildung 26: Links: Elementarzelle von Pyrit (FeS_2) in der Raumgruppe $Pa\bar{3}$ mit eingezeichneten $[S_2]^{2-}$ Hanteln in den Oktaederlücken. Rechts: Eckenverknüpfung der Anion Oktaeder mit Fe als Zentralatom.

Außerdem ist in **Abbildung 26** zu erkennen, dass alle $[FeS_6]$ Oktaeder mittels Eckenverknüpfung mit 12 weiteren Oktaedern zu einem dreidimensionalen Netzwerk verbunden werden, welches aus Schichten mit der Stapelfolge AB besteht. Jedes Schwefelatom ist somit gleichzeitig Teil von drei unterschiedlichen Oktaedern. Für die zweite Möglichkeit zur Beschreibung der Pyritstruktur werden demnach Anion Polyeder, anstatt von Kationen gebildete Oktaederlücken verwendet. **Abbildung 27** kann entnommen werden, dass analog zur oktaedrischen Koordination der $[S_2]^{2-}$ Hanteln, durch sechs Eisenatome, jedes Fe verzerrt oktaedrisch von sechs Schwefelatomen koordiniert ist.

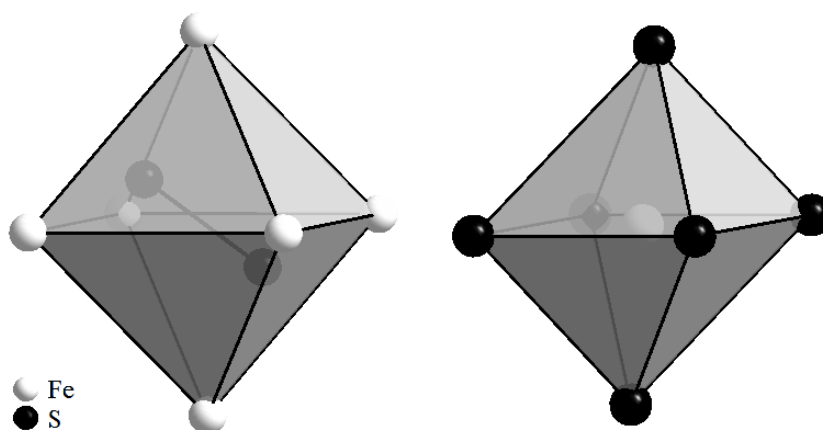


Abbildung 27: Links: Oktaedrische Koordination der $[S_2]^{2-}$ Hantel innerhalb der Pyritstruktur. Rechts: Oktaedrische Koordination der Anionen um das Zentralatom Eisen.

Die Struktur von Markasit weist strukturelle Ähnlichkeiten zur Pyritstruktur auf, kristallisiert aber orthorhombisch in der Raumgruppe $Pnmm$. Ebenso wie im Pyrit ist Eisen oktaedrisch von sechs Schwefelatomen koordiniert, die S-Atome von 3 Fe- und einem S-Atom. Damit liegen ebenfalls $[S_2]^{2-}$ Hanteln in Oktaedern aus sechs Eisenatomen vor. Der Unterschied in der Symmetrie der beiden Strukturen kommt durch die verschiedene Orientierung der Anionen Hanteln um das Eisenatom zustande (siehe **Abbildung 28**).

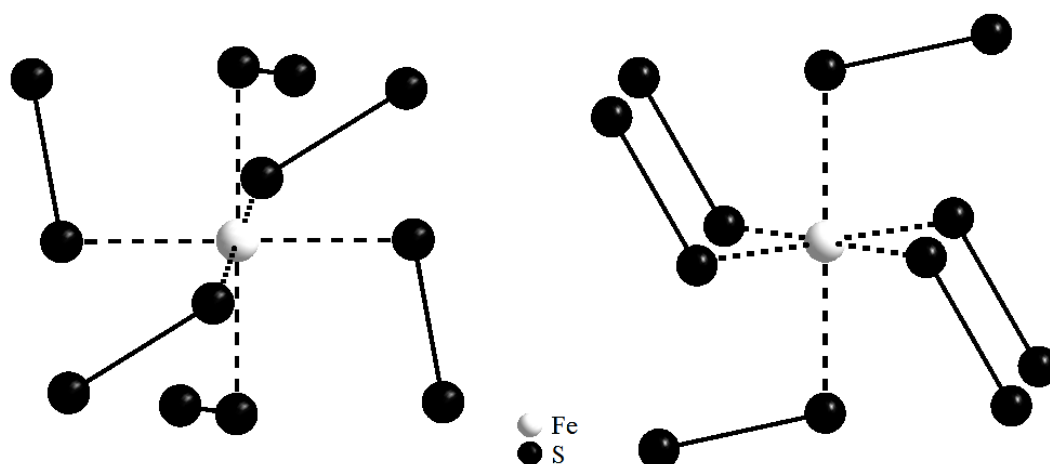


Abbildung 28: Relative Orientierung der $[S_2]^{2-}$ Hanteln zueinander um das zentrale Eisenatom in Pyrit (links) und Markasit (rechts). Die oktaedrische Koordination von Fe ist durch gestrichelte Linien angedeutet.

Während im Pyrit aufgrund der parallelen Ausrichtung zu den Drehachsen jedes der vier Hantelpaare eine andere Orientierung aufweist, beinhaltet die Struktur des Markasits nur zwei unterschiedliche Hantelorientierungen. In der Elementarzelle (siehe **Abbildung 29**) liegen die Hanteln auf den Kanten der b -Achse und den a - c -Flächen. Durch die Translationsvektoren werden damit parallel liegende Hanteln erzeugt. Daraus resultiert für den Markasit eine Schichtstruktur mit der Stapelfolge AB, wobei innerhalb der Schichten parallele Hanteln auftreten.

Analog zu Pyrit kann der Markasit auch über die Verknüpfung von Anionen Polyedern beschrieben werden (siehe **Abbildung 29** rechts).

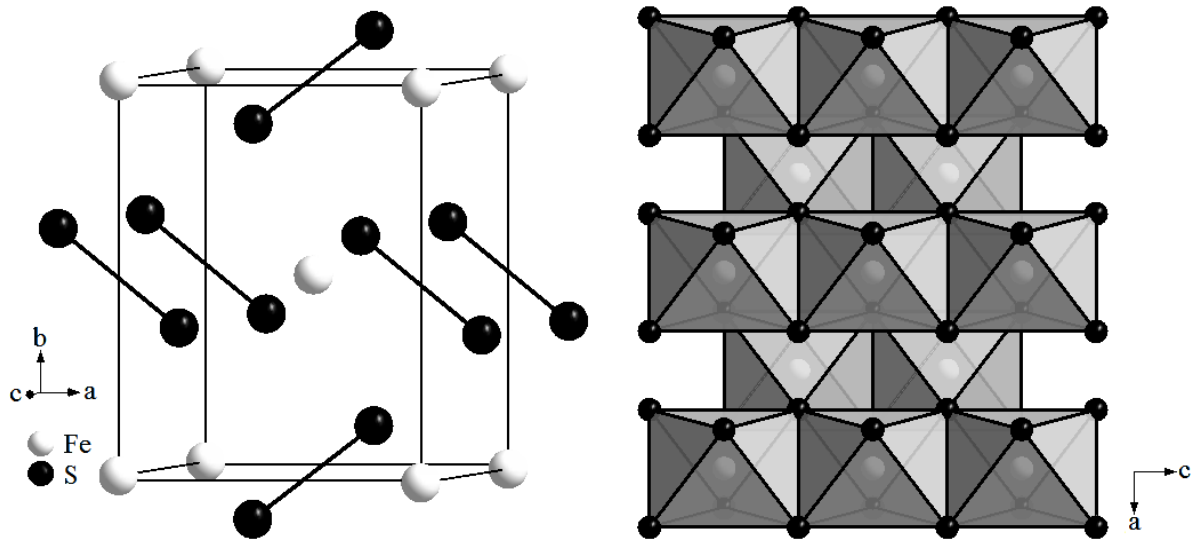


Abbildung 29: Links: Elementarzelle von Markasit (FeS₂) in der Raumgruppe *Pnnm* mit eingezeichneten [S₂]²⁻ Hanteln. Rechts: Schematische Darstellung der Verknüpfung von Schwefel Oktaedern um Fe.

Im Gegensatz zu Pyrit werden die Oktaeder im Markasit sowohl über Kanten- als auch Eckenverknüpfung miteinander verbunden. So teilt sich jedes Oktaeder zwei Kanten (äquatorial) und wird zusätzlich dazu über Eckenverknüpfung mit acht weiteren Oktaedern verbunden. Es resultiert ein dreidimensionales Netzwerk aus in Reihe verknüpften Oktaedern die sich in Schichten mit der Stapelfolge AB anordnen.

3.2 Erweitertes Ordnungsschema für ternäre Verbindungen der Pyrit und Markasit Strukturfamilie und binäre Verwandte

In verschiedenen Arbeiten (u. a. WEIHRICH, JEITSCHKO, PIELNHOFER, BACHHUBER) wurde gezeigt, dass sich ternäre Strukturen des Phasensystems MAX mit heteroatomaren Strukturen durch Gruppe-Untergruppe-Beziehungen von der Pyrit und Markasit Struktur ableiten lassen. Dabei wurden jedoch jeweils nur ein paar der Strukturen erfasst, z.B. Ullmannit (NiSbS , $P2_13$) oder Paracostibit (CoSbS , $Pbca$).^{1, 9, 13, 100} Gleiches gilt für Projektionsschemata. In der vorliegenden Arbeit werden nun erstmals alle bekannten Ordnungsschemata und zwei neue Varianten gemeinsam beschrieben.

3.2.1 Grundlagen des Ordnungsschemas

Eine Auflistung der abgeleiteten ternären und verwandten binären Verbindungen die in dieser Arbeit mit Hilfe des Ordnungsschemas beschrieben werden, kann in **Tabelle 5** gefunden werden. Das gemeinsame Strukturmotiv dieser Verbindungen sind $[\text{X}_2]^n$ bzw. $[\text{AX}]^m$ Hanteln, die (verzerrt) oktaedrisch von sechs Übergangsmetallatomen M umgeben sind (siehe **Abbildung 30**).

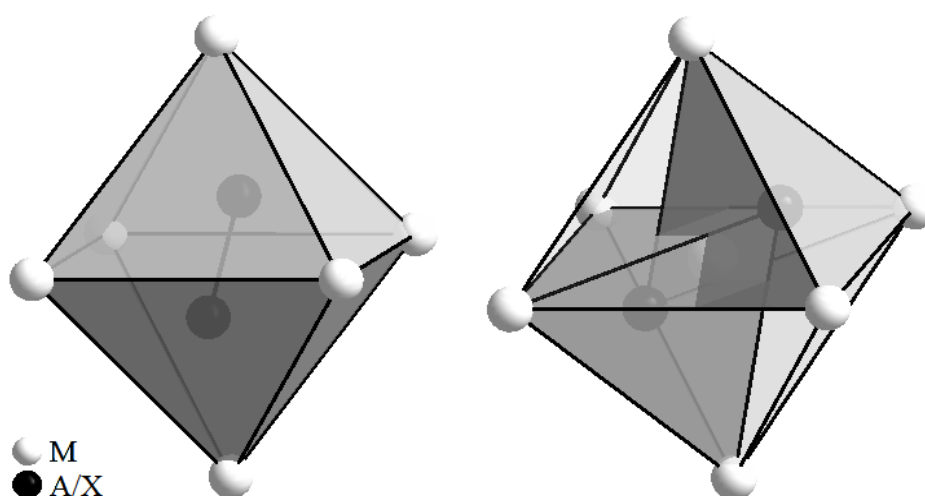


Abbildung 30: Links: Oktaedrische Koordination der $[\text{X}_2]^n$ bzw. $[\text{AX}]^m$ Hanteln mit Ausrichtung auf gegenüberliegende Flächenmitten. Rechts: Sich durchdringende Tetraeder Koordination der Hantelatome und angedeutete Lage der Hantel innerhalb der Oktaederkoordination.

Jedes Hantelatome für sich ist von drei M Atomen, die eine Dreiecksfläche des Oktaeders bilden und dem anderen Atom der Hantel tetraedrisch koordiniert. Daraus resultieren sich durchdringende Tetraeder und die Ausrichtung der Hanteln auf die Mitten von gegenüberliegenden Dreiecksflächen der Oktaeder.

Unterschiede zeigen die ternären Verbindungen nur in der Lage bzw. Ausrichtung der Anionen Hanteln innerhalb der Oktaederlücken der (teilweise verzerrten) fcc-Teilstruktur und

dementsprechend herausfordernd ist eine vergleichende Beschreibung von mehreren dieser Strukturen. Um Zusammenhänge und Abweichungen auch in zweidimensionalen Abbildungen ausreichend genau beschreiben zu können, hat PIELNHOFER ein Projektionsschema entwickelt, dass auf der Orientierung und relativen Lage der Anionen Hanteln zueinander beruht.¹ Es ist eine Weiterentwicklung der von WEIHRICH et al. gezeigten Projektionen auf die Lage von heteroatomaren Hanteln innerhalb der Elementarzelle am Beispiel von PtSnX ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$).¹³ Strukturelle Beziehungen und Symmetrieverwandtschaften können ebenso über Bärnighausen-Stammbäume dargestellt werden, was für Pyrit und davon abgeleitete ternäre Verbindungen von FOECKER und JEITSCHKO gezeigt wurde.¹⁰⁰⁻¹⁰¹ Die nötigen Informationen zur Verringerung der Raumsymmetrie oder Aufspaltung von kristallographischen Lagen und den sich daraus ergebenden Gruppe-Untergruppe Beziehungen können aus den „*International Tables for Crystallography*“ entnommen werden.¹⁰² Im Folgenden wird ein Projektionsschema aufbauend auf den Ergebnissen von PIELNHOFER vorgestellt, um einige Verbindungen erweitert und in anschließenden Abschnitten bei untersuchten Verbindungen dieser Arbeit angewendet.

3.2.2 Herleitung des erweiterten Ordnungsschemas

Ausgangspunkt für alle weiteren Betrachtungen ist die kubische Elementarzelle von Pyrit, deren Verwandtschaft zur NaCl-Struktur, mit auf den Oktaederlücken der M-Teilstruktur liegenden Hanteln, ist hierbei gut zu erkennen. Die Projektion der Oktaederlücken entlang einer kristallographischen Achse auf eine zweidimensionale Abbildung ist in **Abbildung 31** gezeigt.

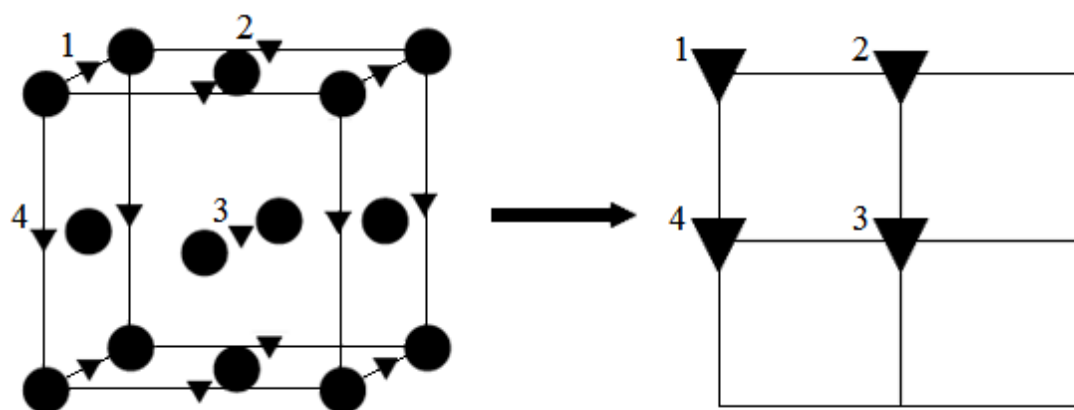


Abbildung 31: Links: Kubisch flächenzentrierte Elementarzelle mit eingezeichneten Oktaederlücken (Dreiecke). Rechts: Projektion der für das Ordnungsschema wichtigen Oktaederlücken auf eine zweidimensionale Darstellung.

Aufgrund der Translationssymmetrie werden für eine vollständige Beschreibung der relativen Orientierung der Hanteln zueinander nur die Oktaederlücken 1-4 benötigt und hinsichtlich der Übersichtlichkeit auch nur in das Projektionsschema eingetragen. Wegen der Lage der Oktaederlücken im dreidimensionalen muss in der zweidimensionalen Projektion beachtet

werden, dass die eingezeichneten Hanteln um $1/2 a$, $1/2 b$ oder $1/2 c$ (je nachdem welche Richtung wegfällt) zueinander verschoben sind. In den „*International Tables for Crystallography*“ sind in entsprechenden Projektionen dagegen die Höhen entlang der projizierten Achse angegeben. Analog können mit diesem Schema unter Vernachlässigung der Raumgruppe und Aufstellung auch diejenigen von Pyrit und Markasit abgeleiteten Strukturen beschrieben werden, die nicht kubisch kristallisieren, da das Muster der oktaedrischen Koordination der $[X_2]^n$ - bzw. $[AX]^m$ -Hanteln durch die Übergangsmetallatome lediglich mehr oder weniger stark verzerrt ist. Innerhalb dieser Oktaeder können die Hanteln im homoatomaren Fall vier und im heteroatomaren Fall acht verschiedene Orientierungen einnehmen (siehe **Abbildung 32**).

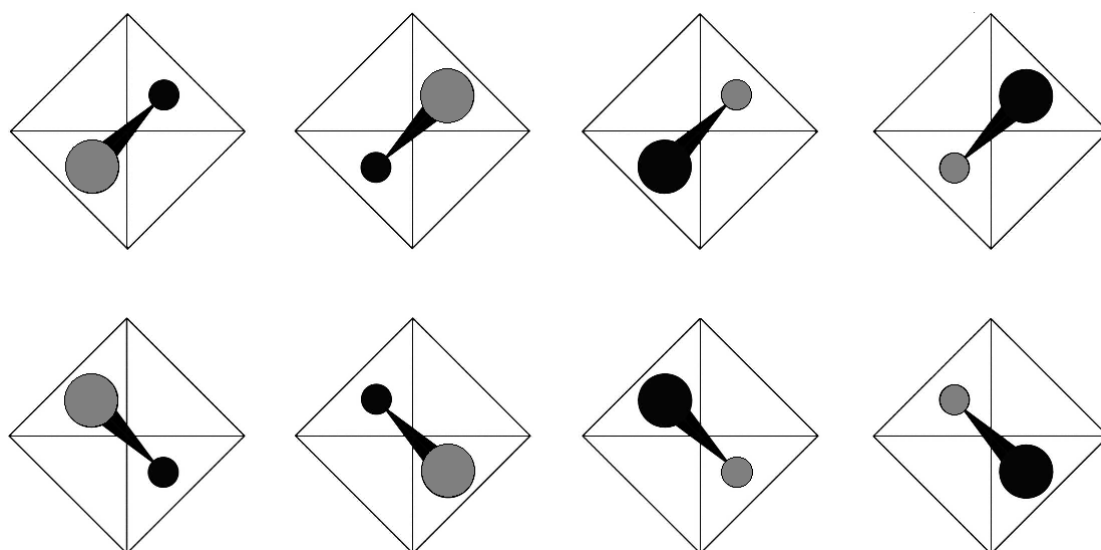


Abbildung 32: Orientierungsmöglichkeiten der heteroatomaren Hanteln $[AX]^m$ mit Ausrichtung zu den Flächenmitten von gegenüberliegenden Dreiecken des Oktaeders. Atome die vor der Zeichenebene liegen sind größer gezeichnet als Atome die dahinter liegen (eigene Darstellung nach PIELNHOFER).¹

Im zweidimensionalen Projektionsschema werden die Hanteln gemäß der vier bzw. acht möglichen Orientierungen so eingetragen, dass Atome die vor der Zeichenebene liegen mit großen und Atome dahinter mit kleinen Kreisen symbolisiert werden. Außerdem kann anhand der unterschiedlichen Farbe (weiß oder schwarz) der keilförmigen Bindung die besprochene Verschiebung um $1/2$ des jeweiligen Gitterparameters erkannt werden.

3.2.3 Anwendung des Projektionsschemas auf binäre und ternäre Verbindungen der Pyrit und Markasit Familie und deren Verwandte

In diesem Abschnitt wird das im vorherigen Kapitel eingeführte Projektionsschema auf Pyrit, Markasit und davon abgeleitete Strukturen angewendet, um die Unterschiede dieser Verbindungen zu zeigen. Ebenfalls werden mit Hilfe des Schemas drei Modifikationen des

3. PYRIT- UND MARKASIT-ARTIGE VERBINDUNGEN

Calciumcarbid CaC_2 (I, II und III) beschrieben, da aufgrund von $[\text{C}_2]^{2-}$ Hanteln in Oktaederkoordination eine Verwandtschaft zu Pyriten und Markasiten besteht. In **Tabelle 5** sind binäre und ternäre Strukturtypen der Pyrit- und Markasit-artigen Verbindungen sowie der drei Modifikationen von CaC_2 inkl. Kristallsystem, Raumgruppe (RG), Anzahl an verschiedenen zueinander orientierten Anionen Hanteln, Abstände (d [Å]) der $[\text{X}_2]^n$ - bzw. $[\text{AX}]^m$ - Hanteln und Einträgen desselben Strukturtyps in der PCD Datenbank aufgelistet.²⁷

Tabelle 5: Wichtige Strukturdaten der Verbindungen innerhalb der Pyrit und Markasit Strukturfamilie.

Name	Formel	Kristallsystem	RG	Hanteln	Einträge	$d_{\text{X-X}}$ [Å]
<u>Pyrit-artige</u>						
Pyrit ¹⁰³	FeS_2	Kubisch	$Pa\bar{3}(205)$	4/4	550	2.139(1)
Ullmannit ¹⁰⁴	NiSbS	Kubisch	$P2_13$ (198)	4/8	60	2.523(1)
PtSnS^{13}	PtSnS	Trigonal	$R3$ (146)	4/8	0	2.508(6)
PdSe_2^{105}	PdSe_2	Orthorh.	$Pbca$ (61)	4/4	3	2.378(1)
$\beta\text{-HgO}_2^{106}$	HgO_2	Orthorh.	$Pbca$ (61)	4/4	1	1.489(1)
Pararammelsbergit ¹⁰⁷	NiAs_2	Orthorh.	$Pbca$ (61)	4/4	3	2.462(3)
Paracostibit ¹⁰⁸	CoSbS	Orthorh.	$Pbca$ (61)	8/8	8	2.571(9)
Cobaltit ¹⁰⁹	CoAsS	Orthorh.	$Pca2_1$ (29)	4/8	6	2.284(4)
<u>Markasit-artige</u>						
Markasit ¹¹⁰	FeS_2	Orthorh.	$Pnmm$ (58)	2/4	229	2.212(2)
Costibit ¹⁰⁸	CoSbS	Orthorh.	$Pmn2_1$ (31)	2/8	1	2.521(3)
Arsenopyrit ¹¹¹⁻¹¹²	FeAsS	Monoklin	$P2_1/c$ (14)	4/8	32	2.374(1)
CoSb_2^{113}	CoSb_2	Monoklin	$P2_1/c$ (14)	2/4	39	2.854(1)
Alloclasit ¹¹⁴	CoAsS	Monoklin	$P2_1$ (4)	2/8	1	2.295(1)
<u>Modifikationen CaC_2</u>						
$\text{CaC}_2\text{-I}^{115}$	CaC_2	Tetragonal	$I4/mmm$ (139)	1	276	1.195(1)
$\text{CaC}_2\text{-II}^{115}$	CaC_2	Monoklin	$C2/c$ (15)	2	8	1.241(3)
$\text{CaC}_2\text{-III}^{115}$	CaC_2	Monoklin	$C2/m$ (12)	2	1	1.265(2)

Die Einteilung innerhalb von **Tabelle 5** erfolgt über Symmetrie bzw. Gruppe-Untergruppe Beziehungen, die aus den „*International Tables for Crystallography*“ entnommen sind.¹⁰² In **Abbildung 33** sind diese Zusammenhänge in Symmetriestammbäumen bzgl. von Pyrit und Markasit abgeleiteter Strukturen dargestellt.

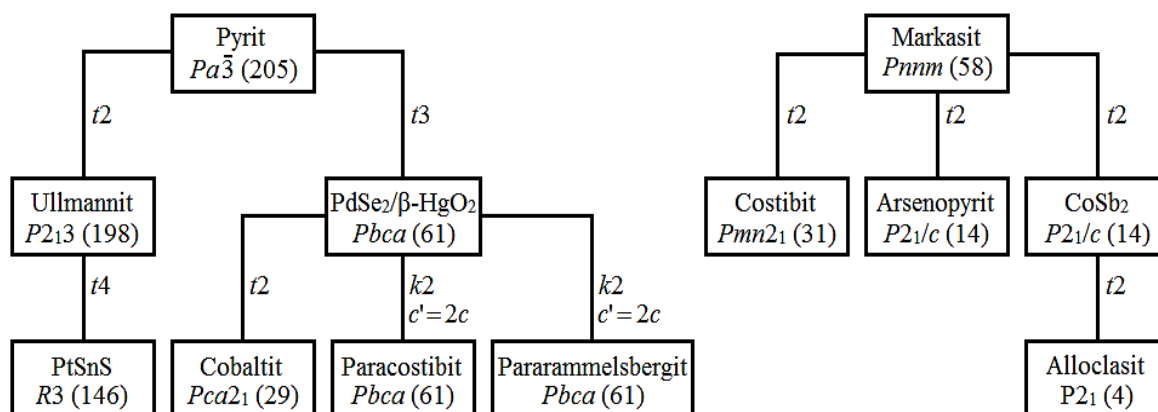


Abbildung 33: Symmetriestammbäume von Pyrit und Markasit zur Veranschaulichung der Gruppe-Untergruppe Beziehungen.

Pyrit, $c\text{-FeS}_2$ ($C2$, $Pa\bar{3}$, 205)

Die homoatomaren $[\text{S}_2]^{2-}$ Hanteln werden im Pyrit parallel zu den Raumdiagonalen angeordnet. Daraus resultieren vier unterschiedlich zueinander orientierte Hanteln, wobei diese in eckenverknüpften Oktaedern gleich (durch Translation) und in kantenverknüpften Oktaedern unterschiedlich ausgerichtet sind. **Abbildung 34** zeigt die Elementarzelle von Pyrit und das daraus entwickelte zweidimensionale Projektionsschema.

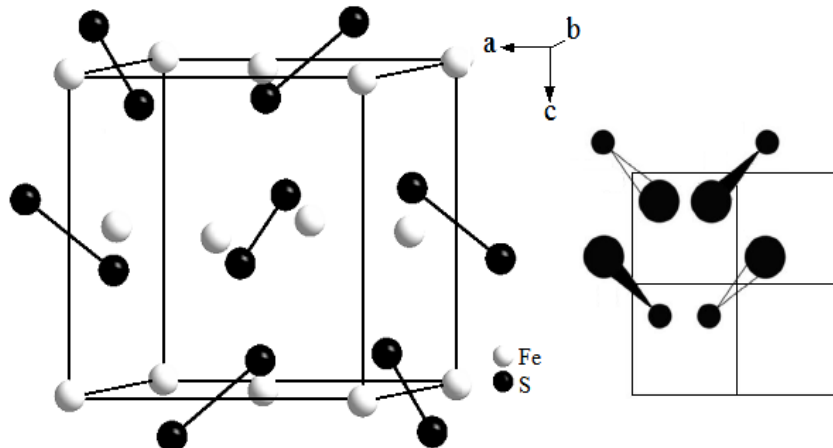


Abbildung 34: Elementarzelle und zweidimensionales (a - c Ebene) Projektionsschema von Pyrit (FeS_2). Unterschiedliche Farben der Bindung deuten die Verschiebung zueinander um $1/2 b$ in Bezug auf die Elementarzelle an.

Ullmannit, NiSbS ($F0_1$, $P2_13$, 198)

Ullmannit kann als ternäre geordnete Variante des Pyrits beschrieben werden, indem die homoatomaren Hanteln durch heteroatomare ersetzt werden (siehe **Abbildung 35**). In der Struktur sind vier der acht möglichen Orientierungen enthalten. Dabei sind die Hanteln in den eckenverknüpften Oktaedern so ausgerichtet, dass alle 3-zählige Achsen erhalten bleiben. Lediglich die Symmetriezentren auf den Hanteln gehen verloren. Es gibt demnach genau eine

Möglichkeit, die homoatomaren Hanteln des Pyrits so mit AX-Hanteln zu besetzen, bei der die kubische Symmetrie erhalten bleibt. Diese ist in NiSbS verwirklicht.

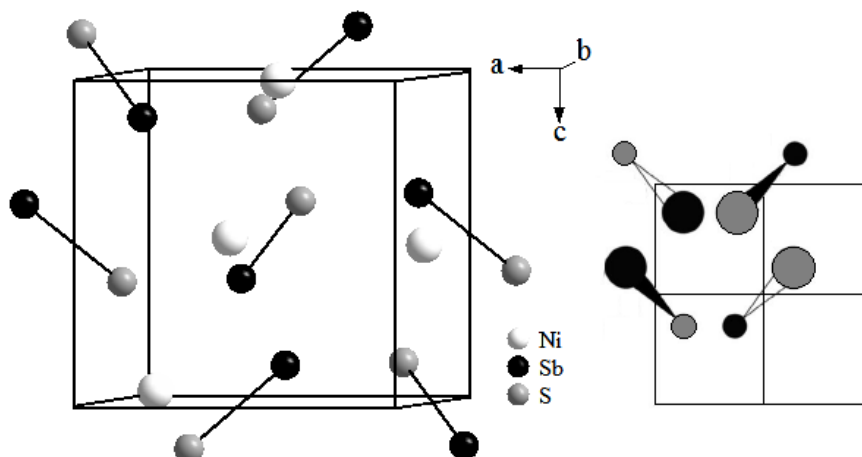


Abbildung 35: Elementarzelle und zweidimensionales (a-c Ebene) Projektionsschema von Ullmannit (NiSbS). Unterschiedliche Farben der Bindung deuten die Verschiebung zueinander um $1/2 b$ an.

PtSnS (R3, 146)

PtSnS kristallisiert trigonal in der Raumgruppe R3 (146) mit $Z = 12$ Formeleinheiten pro Elementarzelle.¹³ Aufgrund dessen ist eine vergleichende Darstellung mit Hilfe der Elementarzelle von PtSnS und den enthaltenen heteroatomaren Hanteln ohne das zweidimensionale Projektionsschema deutlich schwieriger und unübersichtlicher als in den vorangegangenen kubischen Verbindungen. Durch das Projektionsschema können die Orientierungen der Hanteln innerhalb der Elementarzelle, sowohl zueinander als auch im Raum eindeutig nachvollzogen werden (siehe **Abbildung 36**). Die Struktur von PtSnS enthält vier der acht möglichen Orientierungsmöglichkeiten. Gegenüber der NiSbS-Struktur bleibt nur eine 3-zählige Achse von der kubischen Symmetrie des Pyrits erhalten.

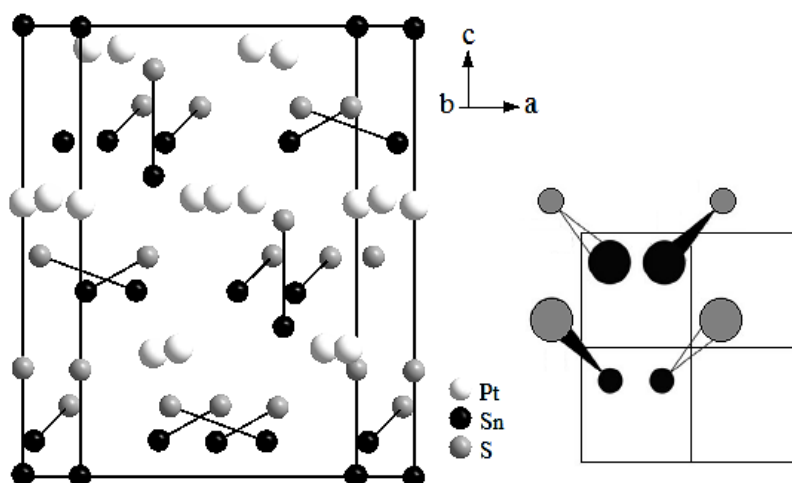


Abbildung 36: Elementarzelle und zweidimensionales (a-c Ebene) Projektionsschema von PtSnS. Unterschiedliche Farben der Bindung deuten die Verschiebung zueinander um $1/2 b$ (bzgl. der Pyritzelle) an.

PdSe₂/β-HgO₂ (*Pbca*, 61)

PdSe₂ und β-HgO₂ kristallisieren isopuntal in einem Strukturtyp der Raumgruppe *Pbca* (61), der von Pyrit abgeleitet werden kann, indem die 3-zähligen Achsen wegfallen. In der PCD Datenbank werden beide Verbindungen als eigenständige Strukturtypen geführt, da sich die Gitterparameter Verhältnisse von PdSe₂ ($a/b = 0.979$, $b/c = 0.763$, $c/a = 1.339$) und β-HgO₂ ($a/b = 1.012$, $b/c = 1.252$, $c/a = 0.789$) unterscheiden.^{106, 116} Beide Strukturen weisen vier unterschiedlich zueinander angeordnete homoatomare Hanteln in Oktaederlücken der fcc-Teilstruktur auf, die in Lage und Orientierung denen des Pyrits entsprechen. Deswegen werden die Lage der Hanteln innerhalb der Elementarzellen und das zweidimensionale Projektionsschema in **Abbildung 37** anhand von β-HgO₂ für beide Verbindungen gezeigt. Homoatomare Hanteln die in eckenverknüpften bzw. kantenverknüpften Oktaedern koordiniert sind, weisen ebenso wie Pyrit die gleiche bzw. eine unterschiedliche Orientierung zueinander auf.

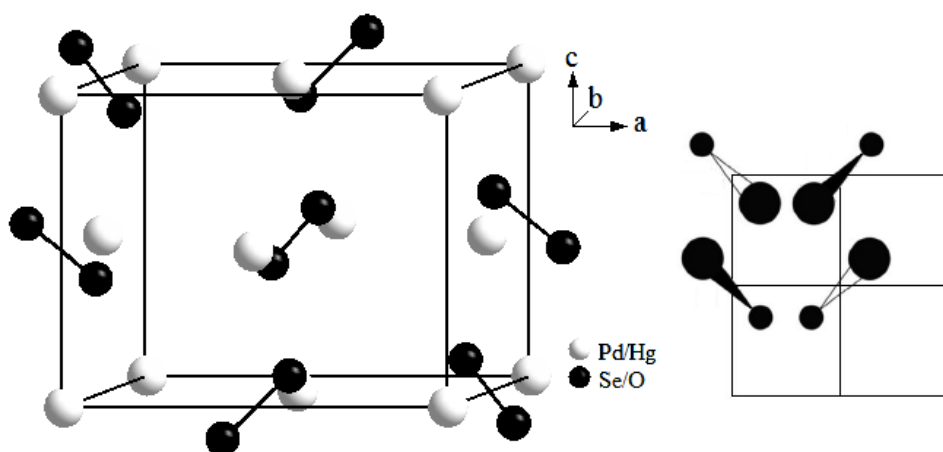


Abbildung 37: Elementarzelle und zweidimensionales (*a-c* Ebene) Projektionsschema von PdSe₂ bzw. β-HgO₂. Unterschiedliche Farben der Bindung deuten die Verschiebung zueinander um $1/2 b$ an.

Pararammelsbergit, NiAs₂ (*Pbca*, 61)

Pararammelsbergit lässt sich ebenfalls von Pyrit ableiten und kristallisiert in der Raumgruppe *Pbca* (61). Allerdings ist gegenüber der Pyritstruktur ein Teil der Hanteln in diejenige Orientierung verdreht, die beim Markasit ausgebildet werden. Strukturell sind damit sowohl Bestandteile von Pyrit, als auch von Markasit enthalten. Es können jeweils 4 Hanteln, die wie in Pyrit in Richtung der Raumdiagonalen orientiert sind, sowie vier Hanteln, von denen wie in Markasit je zwei parallel orientiert sind, gefunden werden. Um dies zu realisieren, ist eine Verdopplung der Elementarzelle in Richtung *c*-Achse nötig (siehe **Abbildung 38**). Entscheidendes Strukturmerkmal ist hier, dass nicht alle Oktaeder wie in Pyrit über Ecken oder wie in Markasit über Kanten verknüpft sind, sondern jeweils Paare kantenverknüpfter Oktaeder

aufzutreten, was z.B. für die später folgende Beschreibung des PtInTe wichtig sein wird. Im Gegensatz zur Pyritstruktur sind die $[\text{As}_2]^{2-}$ Einheiten nicht in allen eckenverknüpften Oktaedern gleich orientiert, woraus eine Schichtstruktur aus jeweils zwei antiparallel angeordneten Hanteln entsteht.

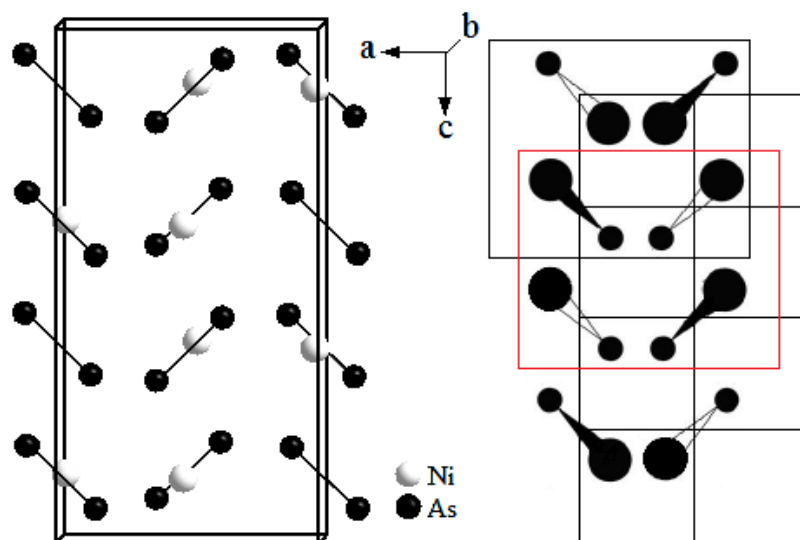


Abbildung 38: In Richtung c -Achse verdoppelte Elementarzelle und zweidimensionales (a - c Ebene) Projektionschema von Pararammelsbergit (NiAs_2). Unterschiedliche Farben der Bindung deuten die Verschiebung zueinander um $1/2 b$ (bzgl. der Pyritzelle) an. Die Kästen kennzeichnen die Pyrit- (oben) und Markasit-Einheiten (unten).

Paracostibit, CoSbS ($Pbca$, 61)

Paracostibit ist eine ternäre geordnete Variante des Pararammelsbergits. Bei der geordneten Besetzung der Hantellagen des NiAs_2 -Typs (nachfolgend als 61 a und 61 b bezeichnet) mit heteroatomaren Hanteln innerhalb der MAX-Verbindungen lassen sich zwei Varianten unterscheiden. Je nachdem welche der beiden Anionenlagen mit A oder X besetzt sind, werden über A-A-Kanten (61 a) oder X-X-Kanten (61 b) verknüpfte $[\text{MA}_3\text{X}_3]$ Oktaeder erhalten. Nähere Informationen dazu finden sich später in der Diskussion der Struktur des PtInTe. Im Paracostibit werden die homoatomaren $[\text{As}_2]^{2-}$ Hanteln von NiAs_2 bestehend aus zwei Arsenlagen systematisch durch jeweils eine Antimon- und Schwefellage substituiert, Kobalt besetzt dabei die Nickellage. Analog zu NiAs_2 enthält die Struktur von Paracostibit sowohl Bestandteile der Strukturen von Pyrit und Markasit, weshalb die Elementarzelle ebenfalls in Richtung c -Achse verdoppelt werden muss. Aus **Abbildung 39** geht hervor, dass im Paracostibit alle acht möglichen Orientierungen für den heteroatomaren Fall enthalten sind, welche zu Schichten aus jeweils zwei antiparallel ausgerichteten Hanteln angeordnet werden.

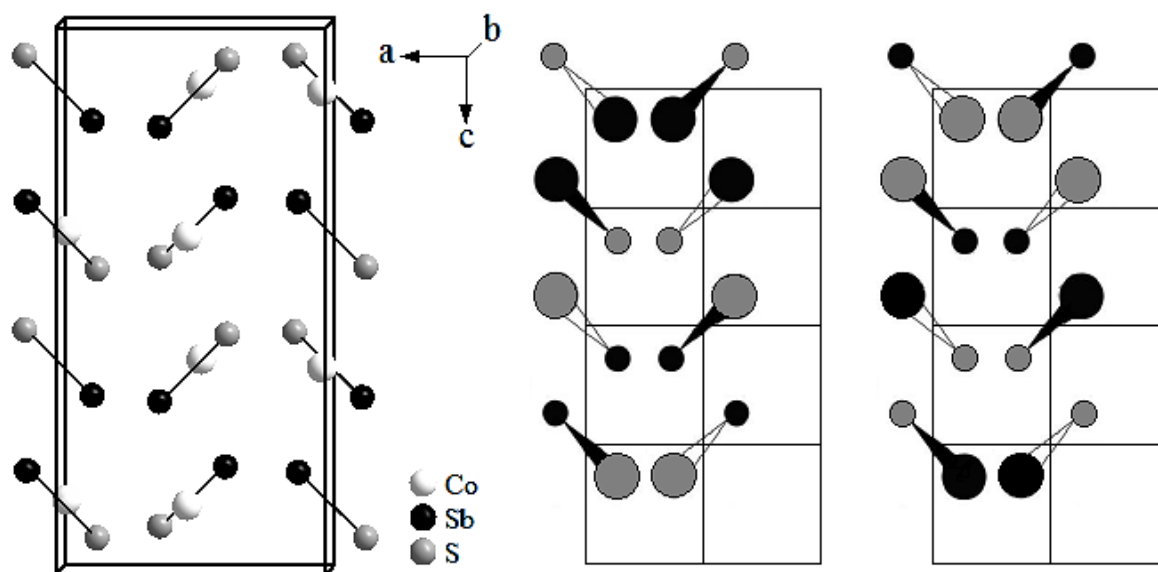


Abbildung 39: In Richtung c -Achse verdoppelte Elementarzellen und zweidimensionale (a - c Ebenen) Projektionsschemata der Varianten 61 a (links) und 61 b (rechts), mit allen acht möglichen Hantelorientierungen von Paracostibit (CoSbS). Unterschiedliche Farben der Bindung deuten die Verschiebung zueinander um $1/2 b$ (bzgl. der Pyritzelle) an.

Cobaltit, CoAsS ($Pca2_1$, 29)

Die Struktur von Cobaltit lässt sich als ternäre Ordnungsvariante von PdSe_2 bzw. $\beta\text{-HgO}_2$ beschreiben und wird durch Symmetrierniedrigung von der Pyrit Struktur erhalten, wenn die AsS-Hanteln geordnet die Anionenlagen besetzen. Innerhalb der Struktur sind vier der acht unterschiedlichen Orientierungen enthalten (siehe **Abbildung 40**), wobei in eckenverknüpften Oktaeder gleich orientierte Anionen Hanteln koordiniert sind. Im Vergleich beinhalten die Strukturen von Ullmannit, PtSnS und Cobaltit jeweils vier der acht möglichen Orientierungen der Hanteln zueinander. Jede dieser drei Verbindungen unterscheidet sich allerdings von den anderen beiden durch unterschiedliche Ausrichtungen der $[\text{XY}]^{\text{m-}}$ Hanteln.

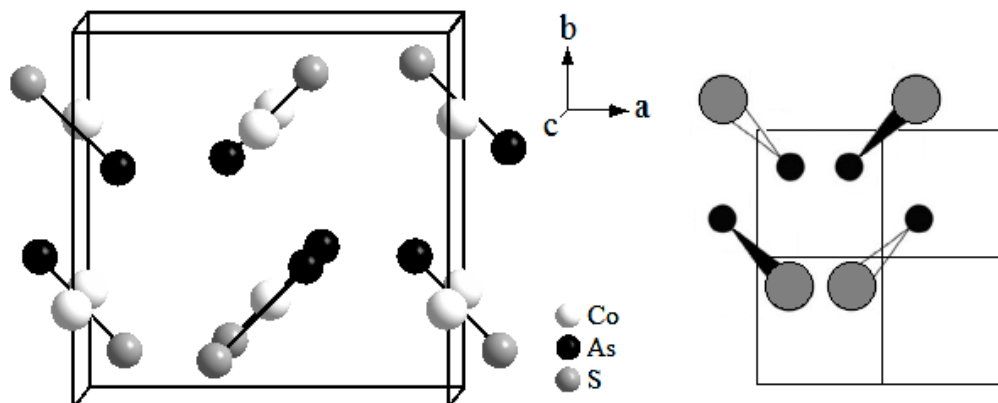


Abbildung 40: Elementarzelle und zweidimensionales (a - b Ebene) Projektionsschema von Cobaltit (CoAsS). Unterschiedliche Farben der Bindung deuten die Verschiebung zueinander um $1/2 c$ an.

Markasit, FeS_2 ($C18$, $Pn\bar{m}$, 58)

Im Markasit liegt wie in Pyrit ein fcc-artiges Fe-Gerüst vor, das aber verzerrt ist. Jedoch sind die Hanteln in den Oktaederlücken anders als in Pyrit so angeordnet, dass es nur zwei unterschiedliche Orientierungen ergibt. Damit werden die homoatomaren Hanteln $[\text{S}_2]^{2-}$ im Gegensatz zu Pyrit nicht in allen eckenverknüpften Oktaedern gleich angeordnet. Die Struktur besteht aus schichtweise (AB-Stapelfolge) unterschiedlich angeordneten $[\text{S}_2]^{2-}$ Einheiten. Innerhalb der einzelnen Schichten sind die Hanteln in Oktaedern sowohl mit Ecken-, als auch Kantenverknüpfung gleich orientiert. Daraus resultiert, dass in der Struktur von Markasit zwei der vier für homoatomare Hanteln mögliche Orientierungen enthalten sind (siehe **Abbildung 41**).

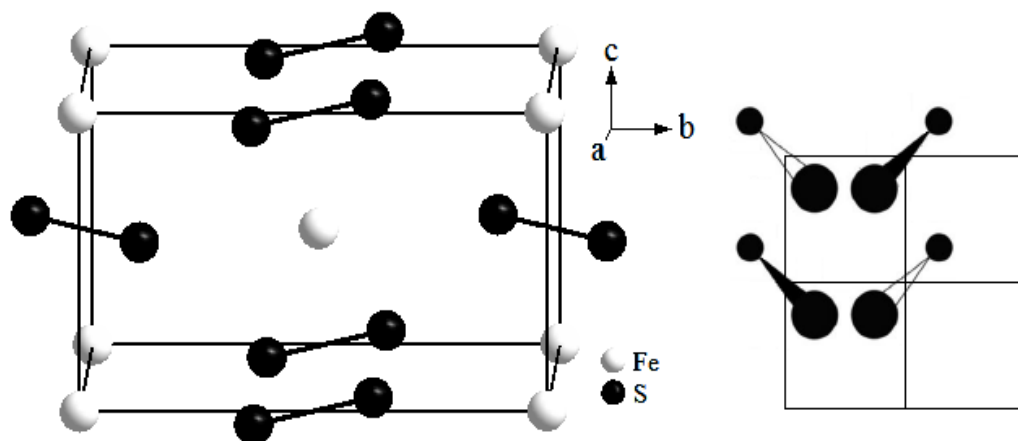


Abbildung 41: Elementarzelle und zweidimensionales (b - c Ebene) Projektionsschema von Markasit (FeS_2). Unterschiedliche Farben der Bindung deuten die Verschiebung zueinander um $1/2 a$ an.

Costibit, CoSbS ($Pmn2_1$, 31)

Die Struktur von Costibit (Raumgruppe $Pmn2_1$, 31) kann direkt über Gruppe-Untergruppe Beziehungen von Markasit (Raumgruppe $Pn\bar{m}$, 58) abgeleitet werden, indem homoatomare Hanteln systematisch durch heteroatomare unter Symmetrierniedrigung ersetzt werden. Analog zu Markasit bildet sich eine Schichtstruktur (Stapelfolge AB) mit gleich orientierten Hanteln innerhalb der jeweiligen Schichten. Daraus resultiert, dass im Costibit zwei der acht möglichen Orientierungen für heteroatomare Hanteln vorhanden sind (siehe **Abbildung 42**). Auch bei dieser Struktur können bei der Modellierung zwei Varianten unterschieden werden, wenn die A- und X-Plätze vertauscht werden. Näheres dazu findet sich nachfolgend bei der Diskussion der NiGeAs -Struktur.

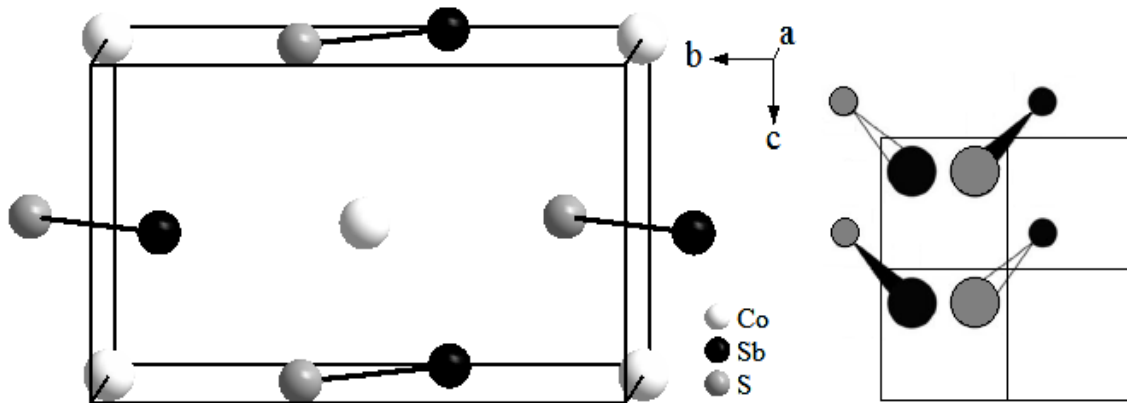


Abbildung 42: Elementarzelle und zweidimensionales (*b-c* Ebene) Projektionsschema von Costibit (CoSbS). Unterschiedliche Farben der Bindung deuten die Verschiebung zueinander um $1/2 a$ (bzw. $1/2 b$ bzgl. der Pyritzelle) an.

Arsenopyrit, FeAsS ($P2_1/c$, 14)

Arsenopyrit kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ (14) und kann analog zu Costibit durch systematische Substitution der homoatomaren $[S_2]^{2-}$ Hanteln von Markasit mittels Gruppe-Untergruppe Beziehungen abgeleitet werden. Im Gegensatz zum Costibit nehmen die heteroatomaren Hanteln im Arsenopyrit vier statt zwei unterschiedliche Orientierung zueinander in der Kristallstruktur an (siehe **Abbildung 43**). Aufgrund dessen bilden sich Schichten mit einer AB Stapelfolge aus jeweils zwei antiparallel angeordneten Anionen Hanteln.

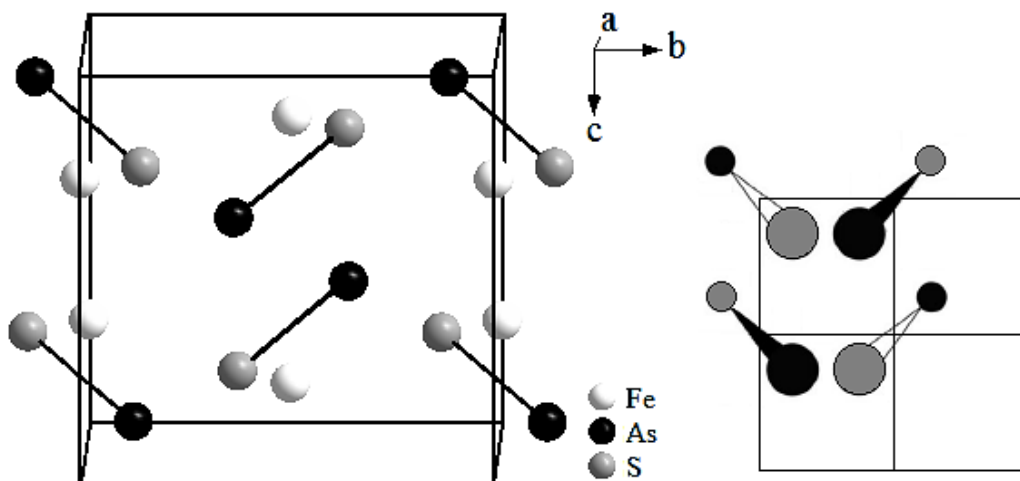


Abbildung 43: Elementarzelle und zweidimensionales (*b-c* Ebene) Projektionsschema von Arsenopyrit (FeAsS). Unterschiedliche Farben der Bindung deuten die Verschiebung zueinander ($1/2 b$ bzgl. der Pyritzelle) an.

CoSb₂ (*P*_{21/c}, 14)

CoSb₂ kristallisiert wie Arsenopyrit monoklin in der Raumgruppe *P*_{21/c} (14) mit *Z* = 4 und kann unter Symmetrierniedrigung von Markasit (*Z* = 2) abgeleitet werden. Aus **Abbildung 44** kann entnommen werden, dass CoSb₂ zwei der vier möglichen Hantelorientierungen enthält, welche analog zu Markasit zueinander ausgerichtet sind und dementsprechend dasselbe Projektionsschema erhalten wird. Außerdem ist auch die aus dem Markasit bekannte Schichtstruktur (AB Stapelfolge) mit gleich orientierten Hanteln innerhalb der jeweiligen Schichten vorhanden. Die Struktur des Arsenopyrits kann aufgrund der Vorzugsrichtungen der Hanteln als ternäre Variante von CoSb₂ angesehen werden.

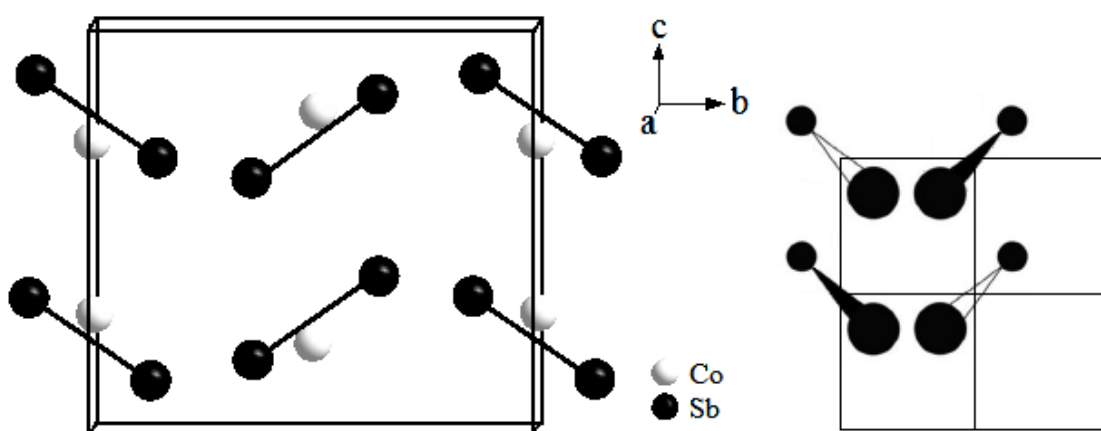


Abbildung 44: Elementarzelle und zweidimensionales (*b*-*c* Ebene) Projektionsschema von CoSb₂. Unterschiedliche Farben der Bindung deuten die Verschiebung zueinander (1/2 *b* bzgl. der Pyritzelle) an.

Alloclasit, CoAsS (*P*₂₁, 4)

Alloclasit kann mit Hilfe von Gruppe-Untergruppe Beziehungen unter Symmetrierniedrigung von CoSb₂ (*P*_{21/c} (14)) abgeleitet werden, wobei die monokline Raumgruppe *P*₂₁ (4) eingenommen wird. Die Struktur beinhaltet zwei der acht möglichen Orientierungen für heteroatomare Hanteln und kann aus CoSb₂ durch systematische Substitution der homoatomaren [Sb₂]²⁻ Einheiten erhalten werden (siehe **Abbildung 45**). Es wird analog zu Markasit und CoSb₂ eine Schichtstruktur aus parallel angeordneten Hanteln mit der Schichtfolge AB gebildet. Die Struktur des Arsenopyrits unterscheidet sich aufgrund der antiparallelen Anordnung der Hanteln innerhalb der Schichten durch zwei unterschiedliche Vorzugsrichtungen von der Alloclasitstruktur.

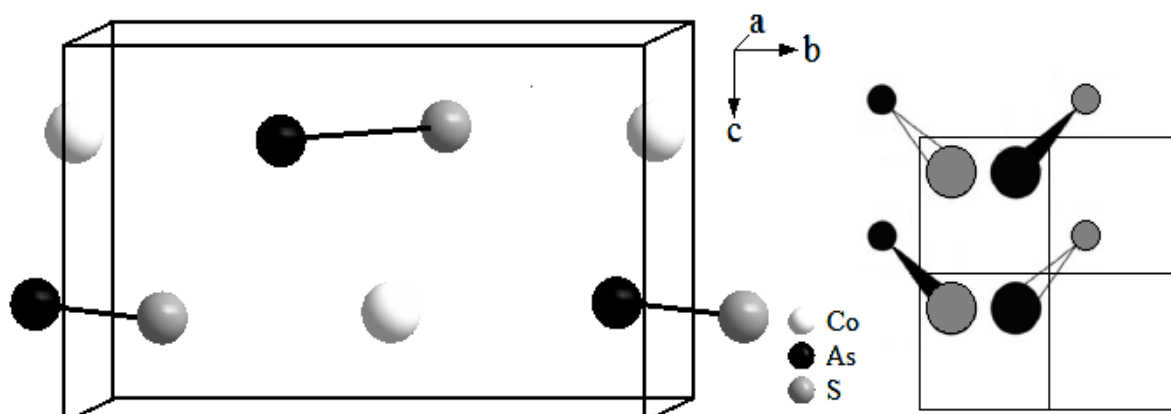


Abbildung 45: Elementarzelle und zweidimensionales (*b-c* Ebene) Projektionsschema von Alloclasit (CoAsS). Unterschiedliche Farben der Bindung deuten die Verschiebung zueinander ($1/2 b$ bzgl. der Pyritzelle) an.

Neue Costibit-Variante der Raumgruppe 19 ($P2_12_12_1$)

Wie eingangs bemerkt, sind in Markasit die Hanteln in parallelen Schichten angeordnet. In der Ordnungsvariante des Costibit findet man weiterhin eine gleichgerichtete Anordnung paralleler, durch Translation erzeugter Hantel-Scharen. Für nachfolgend gezeigte DFT-Rechnungen wurde nun eine, nach bestem Wissen des Autors, bisher experimentell noch nicht bekannte Strukturvariante dadurch modelliert, dass benachbarte Hanteln jeweils ihre Orientierung wechseln. Eine solche Anordnung erfordert die Verdoppelung des Translationsvektors in eine Richtung und ergibt eine Struktur der Raumgruppe 19 ($P2_12_12_1$). Eine strukturelle Verwandtschaft zu ternären Verbindungen außerhalb des in dieser Arbeit verwendeten MAX-Systems wie den SbSI-, HgBrCl- oder CeBC Strukturtypen derselben Raumgruppe konnte nicht erkannt werden.¹¹⁷⁻¹¹⁹

CaC₂-I ($I4/mmm$, 139)

Die Kristallstruktur von CaC₂-I beinhaltet wie Pyrit- und Markasit-artige Verbindungen ebenfalls Hanteln, die oktaedrisch koordiniert sind. Im Gegensatz zu der Ausrichtung auf die Flächenmitten von gegenüberliegenden Dreiecken sind die homoatomaren Hanteln auf die Oktaederspitzen ausgerichtet (siehe **Abbildung 46**). Um die Verbindung mit dem verwendeten zweidimensionalen Schema beschreiben zu können, werden die Hanteln senkrecht in die projizierten Oktaederlücken eingetragen. Da beide Atome in der gleichen Ebene liegen, wird die Bindung nicht in Keilschreibweise dargestellt, wobei unterschiedliche Farben weiterhin eine Verschiebung um $1/2 b$ bzgl. der Pyritzelle anzeigen.

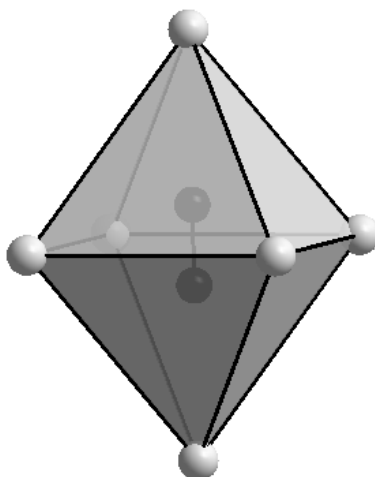


Abbildung 46: Schematische Darstellung der Ausrichtung der $[C_2]^{2-}$ Hantel (schwarz) auf die Spitzen der oktaedrischen Koordination durch Ca Atome (weiß).

CaC_2 -I kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe $I4/mmm$ (139) und ist eine von drei Modifikationen des Calciumcarbids die homoatomare Hanteln ähnlich zu Pyrit und Markasit enthält. Aus **Abbildung 47** geht hervor, dass die Elementarzelle von CaC_2 -I lediglich eine Orientierung der homoatomaren Hanteln in Richtung der Oktaederspitzen aufweist. Die Hanteln sind damit sowohl in ecken-, als auch in kantenverknüpften Oktaedern gleich ausgerichtet. Es bildet sich eine dreidimensionale Schichtstruktur aus parallel angeordneten $[C_2]^{2-}$ Hanteln, die im Gegensatz zu Pyrit- und Markasit-artigen Verbindungen keine unterschiedliche Orientierung zu den Hanteln der benachbarten Schichten aufweisen, sondern lediglich um $1/2$ verschoben sind.

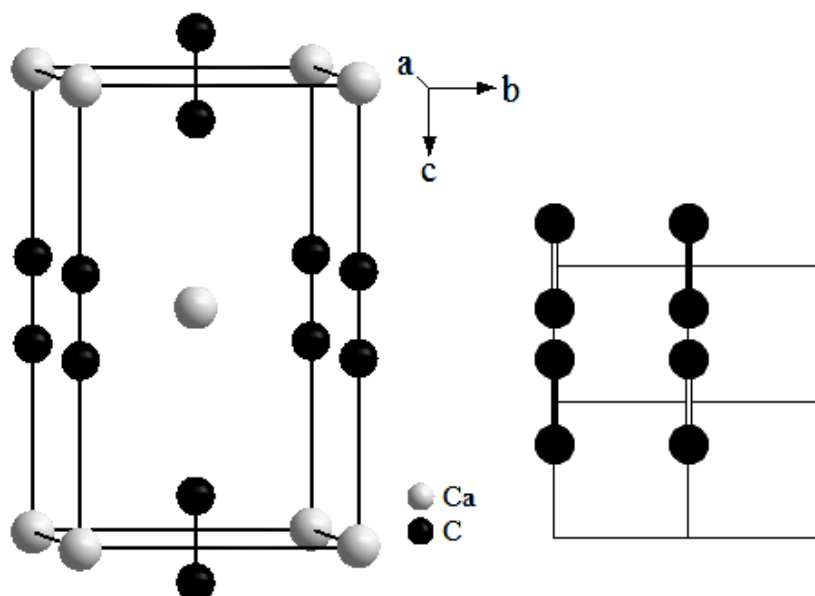


Abbildung 47: Elementarzelle und zweidimensionales (b - c Ebene) Projektionsschema von CaC_2 . Unterschiedliche Farben der Bindung deuten die Verschiebung zueinander um $1/2$ a (bzw. $1/2$ b bzgl. der Pyritzelle) an.

CaC₂-II (C2/c, 15)

Die homoatomaren Hanteln in der Struktur von CaC₂-II (Raumgruppe C2/c, 15) sind weder auf die Spitzen noch auf die Dreiecksflächen der Oktaeder ausgerichtet, sondern zu den Kanten und liegen dementsprechend auf Ebenen des Oktaeders. Für den Sonderfall CaC₂-II muss also explizit die Orientierung in Richtung Oktaederkanten im Zusammenhang mit dem Projektionsschema gekennzeichnet werden, um die relative Orientierung der Hanteln im CaC₂-II korrekt beschreiben zu können. In **Abbildung 48** wird die oktaedrische Koordination und die damit einhergehende Ausrichtung der Hanteln in Richtung Kanten schematisch an einem kantenverknüpften Oktaederpaar gezeigt.

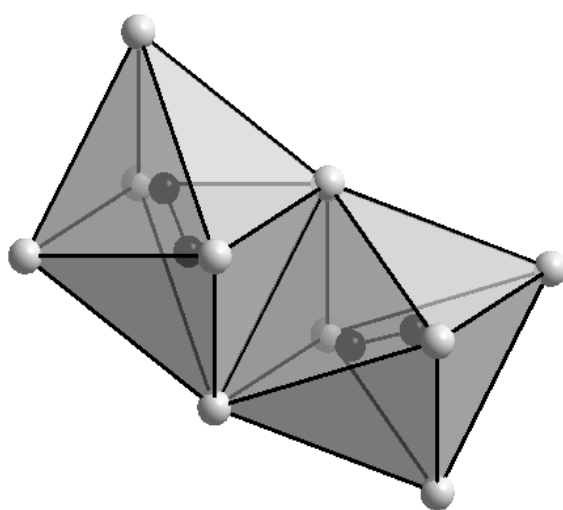


Abbildung 48: Schematische Darstellung der Koordination von Ca (weiß) um die homoatomaren [C₂]²⁻ (schwarz) Hanteln mit Ausrichtung auf die Kanten des Oktaeders.

Die Elementarzelle enthält zwei unterschiedliche Orientierungen der homogenen Hanteln, welche in kantenverknüpften Oktaedern koordiniert sind (siehe **Abbildung 49**). Daraus resultieren Schichten aus parallel angeordneten [C₂]²⁻ Einheiten mit AB Stapelfolge bzw. aus kantenverknüpften Oktaedern mit alternierender Ausrichtung der Hanteln.

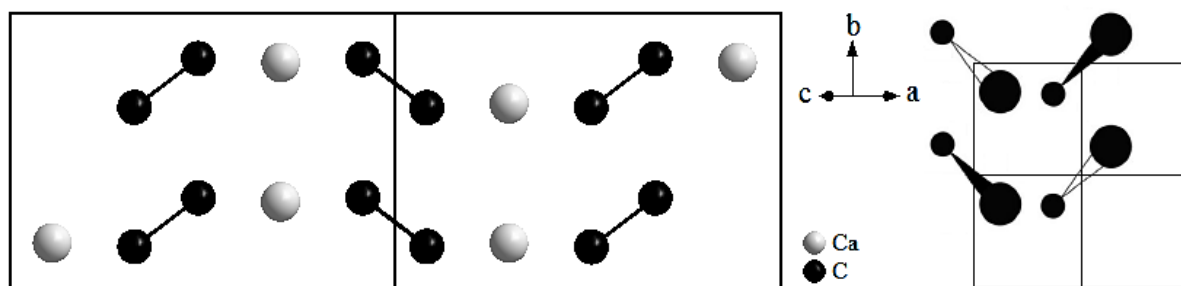


Abbildung 49: Elementarzelle und zweidimensionales Projektionsschema von CaC₂-II. Unterschiedliche Farben der Bindung deuten die Verschiebung zueinander an.

CaC₂-III (*C2/m*, 12)

Die Kristallstruktur von CaC₂-III (Raumgruppe (*C2/m*, 12) weist homoatomare Hanteln auf, die sowohl in Richtung Spitzen, als auch Flächenmitten von gegenüberliegenden Dreiecken der Oktaeder ausgerichtet sind. Die Koordination dieser Hanteln ist in **Abbildung 50** schematisch an einem kantenverknüpften Oktaederpaar gezeigt.

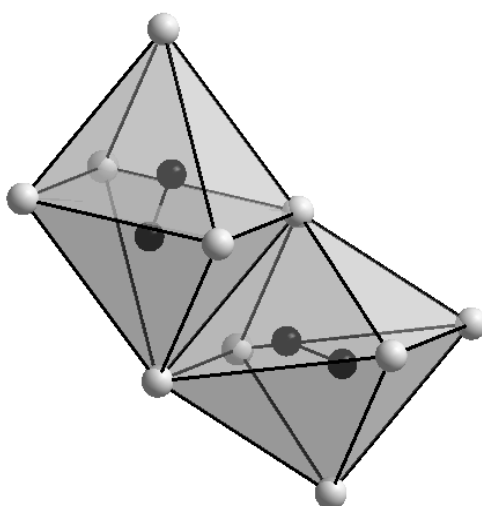


Abbildung 50: Schematische Darstellung der oktaedrischen Koordination der [C₂]²⁻ Hanteln mit unterschiedlichen Ausrichtungen (Spitzen bzw. Flächenmitten).

Daraus resultiert, dass CaC₂-III zwei verschiedene Orientierungen der homoatomaren Hanteln beinhaltet (siehe **Abbildung 51**), die in Schichten aus kantenverknüpften Oktaedern koordiniert sind. Die einzelnen Schichten werden ebenfalls über Kanten miteinander verknüpft, wobei innerhalb der jeweiligen Schicht gleiche Ausrichtung der [C₂]²⁻ Einheiten besteht.

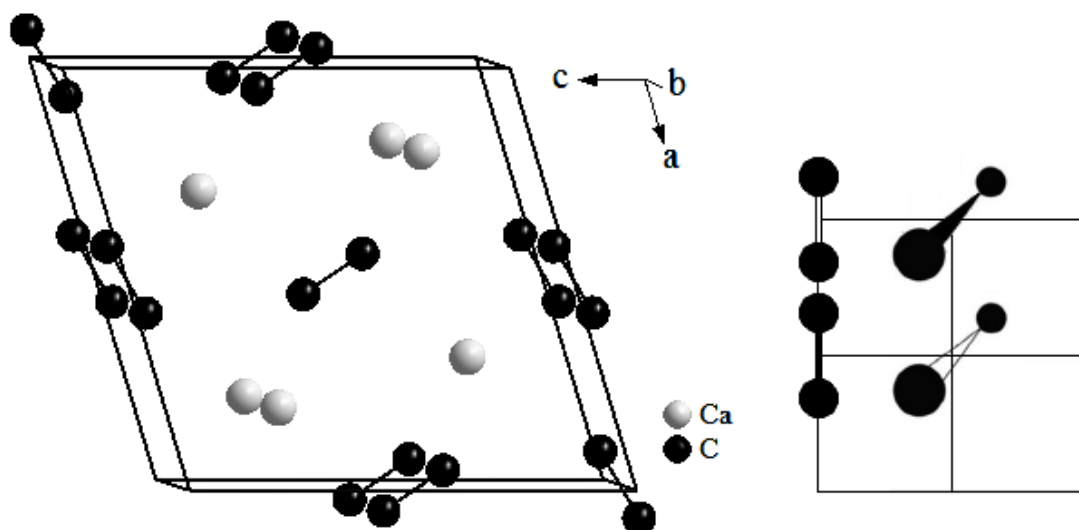


Abbildung 51: Elementarzelle und zweidimensionales (*a-c* Ebene) Projektionsschema von CaC₂-III. Unterschiedliche Farben der Bindung deuten die Verschiebung zueinander (um 1/2 *b* bzgl. der Pyritzelle) an.

3.2.4 Zusammenfassung der zweidimensionalen Projektionsschemata

Von den Aristotypen Pyrit und Markasit lassen sich einige binäre und ternäre Verbindungen, mittels Symmetrierniedrigung bzw. systematischer Besetzung der homoatomaren Hanteln ableiten. Diese Verbindungen unterscheiden sich nur durch die relative Orientierung der Hanteln in den mehr oder weniger stark verzerrten Oktaederlücken des Übergangsmetallgerüsts. Zur leichteren Unterscheidung ohne dreidimensionale Visualisierungsprogramme wie ENDEAVOUR oder DIAMOND wurde unterstützend zur Abbildung der Elementarzelle ein zweidimensionales Projektionsschema vorgestellt, dessen Ergebnisse in **Abbildung 52** für die in diesem Kapitel betrachteten binären und ternären Verbindungen zusammengefasst sind.⁸⁵⁻⁸⁶

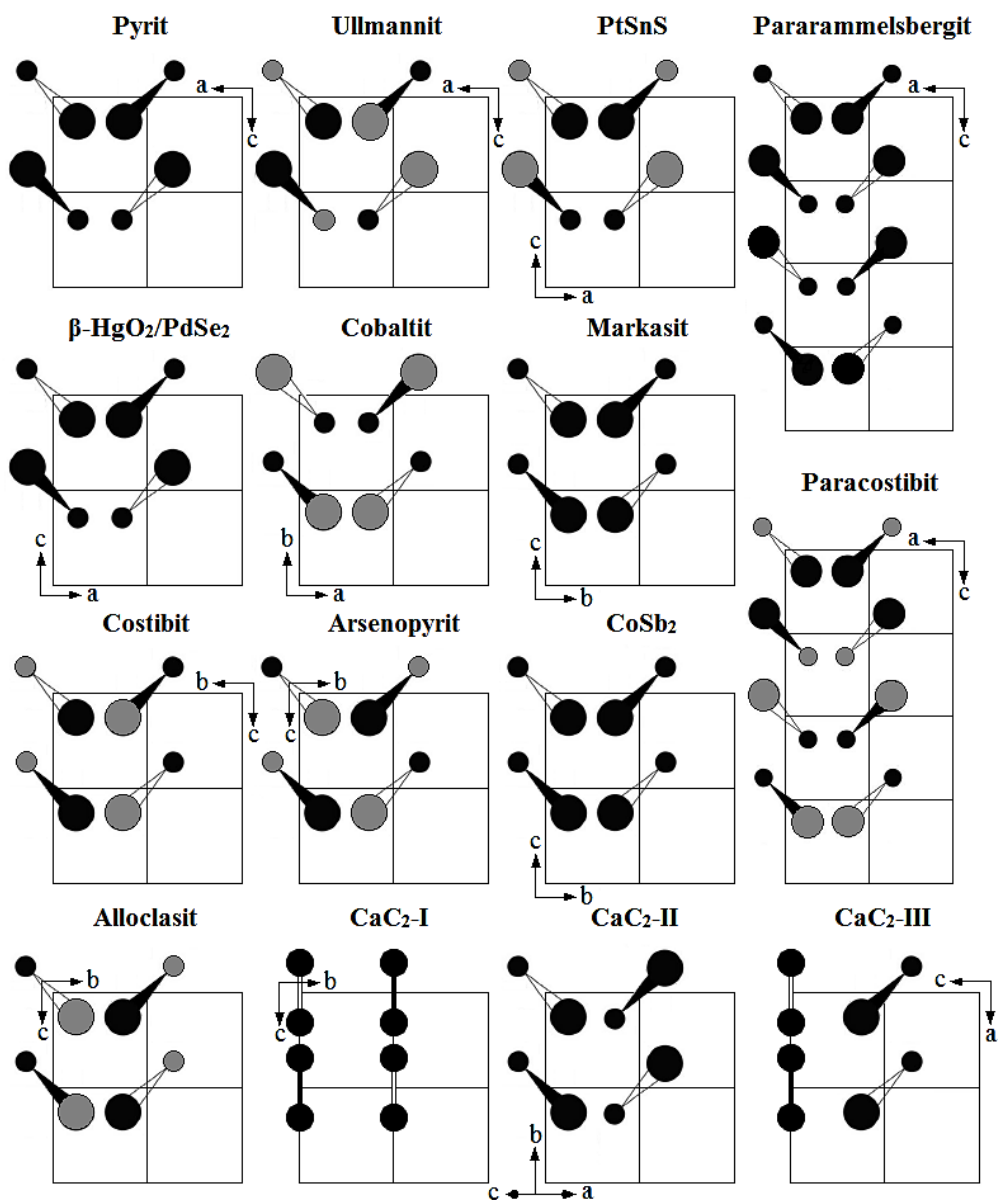


Abbildung 52: Projektionsschemata der Pyrit und Markasit Strukturfamilie sowie deren Verwandte.

3.3 Die ternäre Phase PtInTe als neuer Vertreter des Paracostibit Typs

3.3.1 Einleitung

In diesem Abschnitt wird die Synthese sowie strukturelle und magnetische Charakterisierung der ternären Verbindung PtInTe behandelt. Zusätzlich wurden theoretische Berechnungen im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie (DFT-Rechnungen) zur Bestätigung der experimentell gefundenen Daten durchgeführt.

PtInTe bildet die erste bekannte Phase des ternären Systems Pt-In-X ($X = \text{S, Se, Te}$) und kristallisiert in dem seltenen Paracostibit Strukturtyp. Dieser ist eng verwandt mit den Strukturen des Pyrits und Markasits, welche eine Strukturfamilie bilden, die großes Interesse bezüglich ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften geweckt hat.

3.3.2 Synthese

Die phasenreine Synthese von PtInTe erfolgte während der systematischen Untersuchung des ternären Systems Pt-In-Te. Dazu wurden die Elemente stöchiometrisch mit einer Genauigkeit von 0.1 mg abgewogen (siehe **Tabelle 50** im **Anhang A.1.1**), in einem Achatmörser gut vermischt und anschließend in einer Quarzglasampulle (Innendurchmesser 8 mm, Wandstärke 1 mm) unter Vakuum abgeschmolzen. Die Ampullen wurden anschließend aufrecht in einem Muffelofen platziert, innerhalb von 48 h auf 920 K erhitzt, bei dieser Temperatur für vier Tage belassen, um anschließend in Eiswasser auf Raumtemperatur abgeschreckt zu werden. Es wird ein phasenreines sehr feines graues Pulver erhalten, das sich nur schwer zu fragilen Tabletten pressen lässt und lediglich winzige Kristalle enthält. Die für die Einkristallstrukturanalyse verwendeten Kristalle konnten aus einem früheren nicht phasenreinen Ansatz mit analoger Durchführung bei 1170 K und Einwaage im stöchiometrischen Verhältnis 3:2:2 erhalten werden (siehe **Tabelle 50** im **Anhang A.1.1**).

3.3.3 Pulverdiffraktometrie

Zur Überprüfung der Reinheit wurde die Probe mit Hilfe der Pulverdiffraktometrie untersucht. Dazu werden experimentell bestimmte und aus Einkristalldaten mit WINXPOW simulierte Pulverdiffraktogramme miteinander verglichen (siehe **Abbildung 53**).²⁶

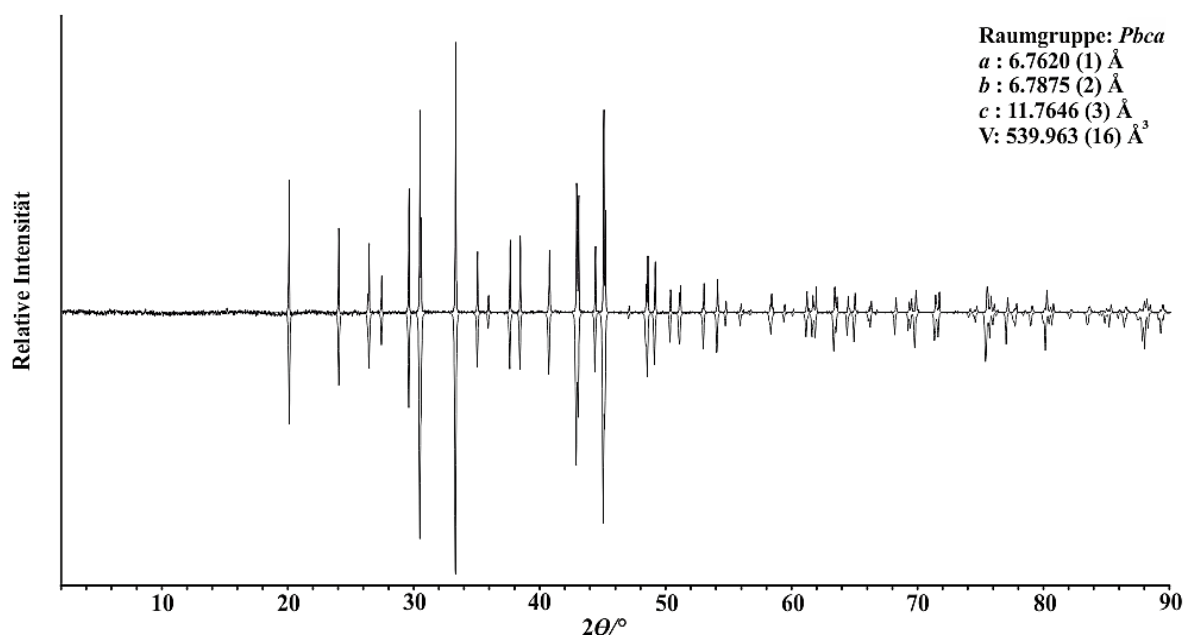


Abbildung 53: Vergleich des experimentellen (oben) und simulierten (unten) Pulverdiffraktogramms von PtInTe.

Weder Verschiebungen noch Fremdreflexe, die auf ein mehrphasiges Gemisch hindeuten, können aus dem Vergleich der Diffraktogramme erkannt werden. Außerdem stimmen Intensitätsverhältnisse und Aufspaltung der Reflexe nahezu vollständig überein. Daraus lässt sich schließen, dass die untersuchte Probe kristallographisch phasenrein synthetisiert werden konnte. Das Diffraktogramm zu PtInTe konnte orthorhombisch unter Annahme der Raumgruppe *Pbca* (61) indiziert und die Gitterparameter zu $a = 6.7620 (1) \text{ \AA}$, $b = 6.7875 (2) \text{ \AA}$, $c = 11.7646 (3) \text{ \AA}$ und $V = 539.963 (16) \text{ \AA}^3$ mit einem „figure of merit“ (FOM) von 99.6 verfeinert werden. Die vollständigen Parameter und Ergebnisse der Indizierung können im **Anhang A.1.2** gefunden werden.

3.3.4 Einkristallstrukturanalyse

Für die Bestimmung der Kristallstruktur wurden unter einem Lichtmikroskop geeignete Kristalle mit möglichst regelmäßiger Form mittels Bienenwachs an Quarzglasfäden befestigt, welche wiederum mit Bienenwachs an Messingpins fixiert sind. Zur Qualitätskontrolle der Kristalle und den anschließenden Intensitätsmessungen bei Raumtemperatur zur Bestimmung der Elementarzelle, sowie Datenreduktion und Indizierung wurde ein IPDS II der Firma STOE und das Programmpaket X-AREA verwendet.¹²⁰ Die Strukturlösung wurde durch direkte Methoden von SHELXS-86 und die Strukturverfeinerung mit SHELXL des Programmpakets SHELX durchgeführt.³¹ In **Tabelle 6** sind die wichtigsten kristallographischen Daten und Parameter der Einkristallstrukturanalyse aufgelistet.

Tabelle 6: Relevante kristallographische Verfeinerungsdaten, sowie Messparameter für PtInTe.

Empirische Formel	PtInTe
Diffraktometer	IPDS II
Temperatur [K]	298
Absorptionskorrektur	Numerisch
Raumgruppe	<i>Pbca</i>
Molmasse [g /mol]	437.502
<i>a</i> /Å	6.7630(2)
<i>b</i> /Å	6.7890(2)
<i>c</i> /Å	11.7685(4)
<i>V</i> /Å ³	540.34(3)
Berechnete Dichte (g /cm ³)	10.756
<i>Z</i>	8
Detektorabstand [mm]	100
Belichtungszeit [sek]	60
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	70.459
Θ-Bereich [°]	3.46-45.33
Bereich in hkl	±13; ±13; ±23
Anzahl Reflexe	28634
Parameter/Unabh. Reflexe	29/2258
$F_o > 4\sigma(F_o^2)$	2223
$R_{\text{int}}/R_{\sigma}$	0.1477/0.0512
Goodness-of-fit (F^2)	1.06
$R_1 (F_o > 4\sigma(F_o^2))$	0.0372
R_1 (alle Reflexe)	0.0387
wR_2 (alle Reflexe)	0.0867
Gew. Faktoren (<i>a/b</i>)	0.0162/11.1429
Extinktionskoeffizient	0.0094(2)
Restelektronendichte [e ⁻ /Å ³]	-5.64/5.34

Das Beugungsmuster zeigt eine orthorhombische Zelle mit einer systematischen Auslöschung, die einer primitiven Zentrierung entspricht. Der numerisch absorptionskorrigierte Datensatz kann in der Raumgruppe *Pbca* (61) mit acht Formeleinheiten pro Zelle gelöst und dem Paracostibit Strukturtyp zugeordnet werden. Die verfeinerten Gitterparameter und das Zellvolumen aus der Einkristallstrukturanalyse stimmen mit den Werten aus der Indizierung des Pulverdiffraktogramms überein (siehe **Tabelle 7**).

Tabelle 7: Vergleich der Gitterparameter von PtInTe aus der Indizierung der Einkristalldaten und des Pulverdiffraktogramms.

	<i>a</i> [Å]	<i>b</i> [Å]	<i>c</i> [Å]	<i>V</i> [Å ³]
Einkristall	6.7630(2)	6.7890(2)	11.7685(4)	540.34(3)
Pulver	6.7620(1)	6.7875(2)	11.7646(3)	539.96(1)

Die Verfeinerung der Strukturdaten konvergiert bei $R_1 = 3.87\%$ und $wR_2 = 8.67\%$ für alle Reflexe, wobei keine nennenswerte Restelektronendichte zurückbleibt. Daraus ergeben sich drei kristallographisch unabhängige Lagen (je Wyckoff $8c$), die jeweils von einem der drei Atome besetzt werden. In **Tabelle 8** sind die verfeinerten Lageparameter und der isotrope Auslenkungsparameter (U_{eq}) für die einzelnen Lagen aufgelistet.

Tabelle 8: Lageparameter und isotroper Auslenkungsparameter von PtInTe.

Atom	Lage	x	y	z	$U_{eq}[100 \text{ \AA}^2]$
Pt	$8c$	0.48396(3)	0.09569(3)	0.11858(2)	0.849(4)
Te	$8c$	0.38498(5)	0.47278(5)	0.17441(2)	0.874(6)
In	$8c$	0.83102(5)	0.25395(6)	0.07465(3)	1.099(6)

Die anisotropen Auslenkungsparameter ($U_{xy} [100 \text{ \AA}^2]$ mit $X, Y = 1, 2, 3$) werden in **Tabelle 9** aufgelistet.

Tabelle 9: Anisotrope Auslenkungsparameter von PtInTe.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Pt	0.840(7)	1.094(9)	0.612(7)	0.022(5)	0.009(4)	-0.024(5)
Te	0.913(10)	1.098(13)	0.610(9)	-0.059(8)	-0.063(7)	0.093(8)
In	1.113(12)	1.285(15)	0.899(11)	0.025(10)	0.129(8)	-0.219(10)

Die unauffälligen Auslenkungsparameter, geringe Restelektronendichte, guten R -Werte und hervorragende Übereinstimmung mit dem Pulverdiffraktogramm lassen auf ein passendes Strukturmodell schließen. Die ternäre Verbindung PtInTe kristallisiert damit im Paracostibit-Typ, mit dem es im weiteren Verlauf dieser Arbeit beschrieben werden kann.

3.3.5 Kristallstruktur von PtInTe

Wie zuvor schon erläutert, können Kristallstrukturen häufig auf verschiedene Arten bzw. aus unterschiedlichen Blickwinkeln beschrieben werden, um alle wichtigen Details und Struktur motive zu erläutern. Im Fall von PtInTe bietet sich zum einen die Beschreibung über Koordinationssphären oder Polyeder und deren Verknüpfung an. Zum anderen können strukturelle Verwandtschaften genutzt werden, um Gemeinsamkeiten und Unterschiede von ähnlichen Verbindungen zu zeigen. Im Folgenden wird die Struktur von PtInTe zusätzlich zu diesen beiden Möglichkeiten mit Hilfe des in **Kapitel 3.2** vorgestellten zweidimensionalen Projektionsschemas beschrieben. **Abbildung 54** zeigt die Elementarzelle von PtInTe in der Raumgruppe $Pbca$ (61), mit $Z = 8$ und angedeuteten Koordinationspolyedern um das Übergangsmetall.

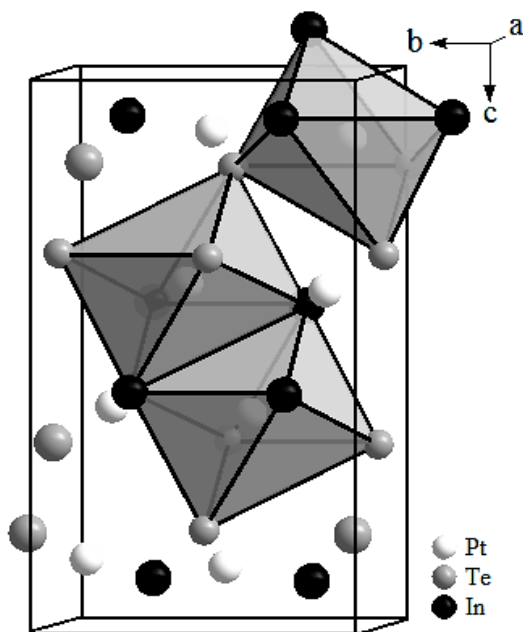


Abbildung 54: Elementarzelle von PtInTe mit angedeuteten kanten- und eckenverknüpften Oktaedern um die Pt Atome.

In PtInTe ist jedes Platin Atom oktaedrisch von drei Indium und drei Tellur Atomen, die jeweils eine Fläche des Oktaeders einnehmen, koordiniert. Alle Oktaeder teilen sich eine gemeinsame In-In Kante, woraus paarweise angeordnete Oktaeder entstehen, die die koordinierten Pt Atome in räumliche Nähe zueinander bringen (s. Pauling-Regeln). Außerdem werden die restlichen Ecken mit zehn weiteren Oktaedern verknüpft, sodass jedes Atom Teil von drei verschiedenen Oktaedern ist. Aus dieser Verknüpfungsweise resultiert eine dreidimensionale Struktur aus ecken- und je paarweise kantenverknüpften Oktaedern. Sowohl In als auch Te sind tetraedrisch von drei Platin Atomen und einem Anion der anderen Atomsorte koordiniert, woraus In-Te Hanteln abgeleitet werden können. Aufgrund dieser Hanteln entstehen sich durchdringende Tetraeder für die Koordination der einzelnen Anionen bzw. eine verzerrt oktaedrische Umgebung der In-Te Hanteln. Die Koordinationspolyeder sind beispielhaft an einem Oktaederpaar um zwei Platinatome und den sich durchdringenden Tetraedern um die Anionen in **Abbildung 55** dargestellt.

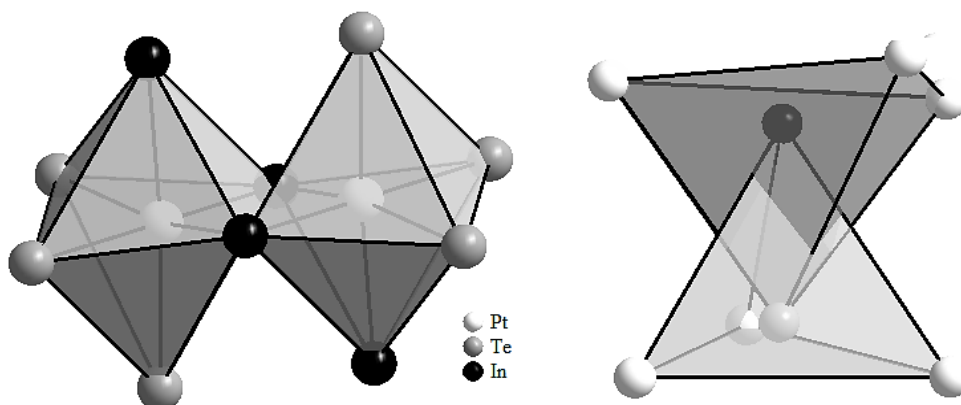


Abbildung 55: Rechts: Oktaederpaar mit gemeinsamer In-In Kante um Pt Atome. Links: Überlappende tetraedrische Koordination der Anionen.

Es ist zu erkennen, dass das Oktaederpaar zur gemeinsamen In-In Kante hin durch Verzerrungen verjüngt wird, weswegen die Pt Atome innerhalb dieser Dimere räumlich sichtbar näher zusammenliegen, als in eckenverknüpften Oktaedern bzw. im unverzerrten Fall. Auch die tetraedrische Koordination der Anionen wird verzerrt, wobei das Tetraeder um In deutlich stärker verzerrt ist.

PtInTe kristallisiert im seltenen Paracostibit Strukturtyp, weshalb sich eine Beschreibung durch strukturelle Verwandtschaften zu anderen Verbindungen anbietet. Paracostibit kann unter Symmetrierniedrigung von der Pyritstruktur abgeleitet werden. Außerdem beinhaltet die Kristallstruktur sowohl Bestandteile des Pyrit als auch des Markasit. Die gleichen strukturellen Eigenschaften können im binären Pararammelsbergit (α -NiAs₂) gefunden werden, wodurch die Struktur des Paracostibit und demzufolge auch PtInTe als ternäre geordnete Variante von α -NiAs₂ angesehen werden kann. α -NiAs₂ wird von STASSEN als Kombination von Pyrit und Markasit bezeichnet, da entlang der *c*-Achse abwechselnd Schichten aus Pyrit- und Markasit-artigen Oktaedern verknüpft sind.¹⁰⁷ Diese alternierende Anordnung der Anionen Oktaeder wird in **Abbildung 56** für PtInTe (paarweise kantenverknüpfte [PtIn₃Te₃]-Polyeder) im Vergleich zu den Aristotypen Pyrit und Markasit (ecken- und kantenverknüpfte [FeS₆]-Oktaeder) dargestellt. Eine vergleichende Betrachtung ergibt, dass im Pyrit zwölf Ecken mit anderen Oktaedern geteilt werden, wohingegen im Markasit zwei Kanten und acht Ecken miteinander geteilt werden. Kombiniert ergibt sich für PtInTe eine Verknüpfungsweise der Oktaeder, indem eine Kante und zehn Ecken geteilt werden.

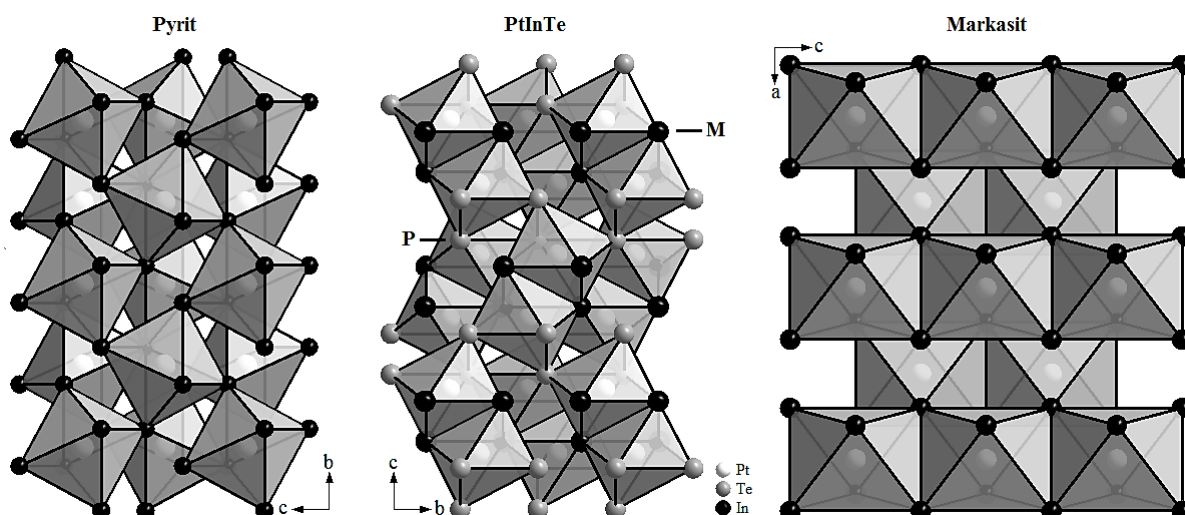


Abbildung 56: Schematische Darstellung der Verknüpfungsarten der Anionen Oktaeder um die M Atome von Pyrit (P) und Markasit (M), sowie deren alternierende Kombination in PtInTe.

In **Tabelle 10** sind die interatomaren Abstände der ersten Koordinationssphäre von PtInTe, mit den dazugehörigen Standardabweichungen in Klammern, aufgelistet.

Tabelle 10: Atomabstände der ersten Koordinationssphäre für PtInTe.

Atom 1	Atom 2	Abstand [\AA]	Atom 1	Atom 2	Abstand [\AA]
Pt	In	2.6326(1)	Pt	Te	2.7234(1)
Pt	In	2.6862(1)	Pt	Te	2.7265(1)
Pt	In	2.6987(1)	Pt	Pt	3.0862(1)
Pt	Te	2.7118(1)	In	Te	2.9515(1)

Die Atomabstände innerhalb der verzerrten Oktaeder sind vergleichbar zu bekannten binären und ternären Verbindungen. Die Pt-In Abstände (2.632-2.698 \AA) sind etwas kürzer als in binären Verbindungen wie Pt_3In_7 (2.767-2.775 \AA) und Pt_3In_2 (2.741-2.788 \AA) oder ternären Verbindungen wie beispielsweise Pt_5InP (2.779-2.865 \AA) oder CaPtIn (2.745-2.797 \AA).¹²¹⁻¹²⁴ Die Pt-Te Abstände (2.7118-2.7265 \AA) sind hingegen etwas länger als in vergleichbarer Koordination wie den nicht verzerrten $[\text{PtTe}_6]$ Einheiten in PtTe_2 (2.676 \AA) bzw. axial leicht gestreckten Oktaedern in Pt_3Te_4 (2.672 \AA und 2.721 \AA) und ebenso in seltenen ternären Verbindungen wie K_2PtTe_2 (2.639 \AA).¹²⁵⁻¹²⁷ Der In-Te Abstand (2.9515 \AA) der heteroatomaren Hanteln liegt zwischen den Abständen in binären und ternären Verbindungen wie InTe (2.813 \AA und 3.571 \AA), In_4Te_3 (2.844-3.303 \AA) und CuInTe_2 (2.763 \AA).¹²⁸⁻¹³⁰ Für eine Einschätzung des Pt-Pt Abstandes innerhalb des kantenverknüpften Oktaederpaars, lohnt es sich, diesen mit den M-M Abständen in den wenigen bisher bekannten Verbindungen, die im Paracostibit Strukturtyp kristallisieren, zu vergleichen. **Tabelle 11** zeigt die Übergangsmetall-

Übergangsmetall Abstände, Gitterparameter und Anzahl von Valenzelektronen (VE) der neun bisher veröffentlichten Verbindungen mit Paracostibit Struktur im Vergleich zu PtInTe.

Tabelle 11: Gitterparameter, M-M Abstände und Valenzelektronenzahl für Verbindungen mit Paracostibit Struktur.

Verbindung	a [Å]	b [Å]	c [Å]	d_{M-M} [Å]	VE
CoAsSe ¹³¹	5.7285(8)	5.7741(7)	11.3653(16)	3.509	20
CoGeTe ¹³²	6.1930(4)	6.2326(4)	11.1289(7)	2.817	19
CoPSe ¹³¹	5.5475(6)	5.6588(7)	11.1848(12)	3.448	20
CoSbS ¹⁰⁸	5.842(3)	5.951(3)	11.666(4)	3.351	20
IrPte ¹³³⁻¹³⁴	6.030(1)	6.131(1)	12.132(1)	3.477	20
PdSnTe ¹³⁵	6.5687(2)	6.6028(2)	12.8849(4)	4.075	20
PtSiSb ¹³⁶	6.3128(8)	6.3347(8)	11.3945(12)	2.857	19
PtSiTe ¹³⁷	6.119(2)	6.200(2)	12.379(4)	3.698	20
RhGeTe ¹³²	6.3579(1)	6.3879(1)	11.4902(3)	2.914	19
PtInTe	6.7630(2)	6.7890(2)	11.7685(4)	3.086	19

Aus der Tabelle geht hervor, dass Verbindungen mit 20 Valenzelektronen deutlich größere M-M Abstände aufweisen, als jene mit 19 Valenzelektronen. Das hängt mit der Eckenverknüpfung der Oktaeder in Pyrit und der Kantenverknüpfung in Markasit- und NiAs₂-artigen Strukturen zusammen. Gleichzeitig lässt es die Vermutung zu, dass die Metalle in den Verbindungen mit kurzen Abständen Bindungen miteinander eingehen (Pauling-Regeln). WANG et al. versucht dies mit Hilfe des Zintl-Klemm Konzepts und der 18-Elektronen Regel anhand von PtSiSb zu bestätigen.¹³⁶ Dabei wird die Verbindung PtSiSb schematisch als Pt⁵⁺Si³⁻Sb²⁻ mit einer d⁵ Konfiguration des Platins formuliert, wobei die 18-Elektronen Regel nur mit einer Pt-Pt Bindung erfüllt wäre. Analog dazu kann PtInTe nach dem Zintl-Klemm Konzept als Pt⁵⁺In³⁻Te²⁻ mit d⁵ konfigurierten Platinatomen formuliert werden. Problematisch bei dieser Darstellung ist erstens der ungewöhnliche formale Oxidationszustand (+V) des Platins, welches vor allem 0, +II und +IV bevorzugt.¹³⁸ Zweitens sprechen die Elektronegativitäten nach Pauling mit Platin (2.28) als elektronegativstes Element vor Te (2.10) und In (1.78) gegen den stark positiven und für einen negativen Oxidationszustand, was sehr unrealistisch erscheint.¹³⁶ Deswegen wurde von LEE et al. für späte Übergangsmetalle mit elektropositiveren Bindungspartnern am Beispiel von Phosphosiliziden ein modifiziertes Schema zum Zählen von Elektronen entwickelt.¹³⁹ Es basiert auf einer Elektronenübertragung von den energetisch höherliegenden freien Elektronenpaaren der Hauptgruppenelemente in die energetisch tiefer liegenden leeren d-Orbitale. Auf PtSiSb und analog dazu PtInTe angewendet resultiert eine d¹⁰ Elektronenkonfiguration mit der formalen Oxidationsstufe 0 und Pt-Pt Bindungen.¹³⁶

3.3.6 Theoretische Berechnungen zu PtInTe

In diesem Abschnitt erfolgen theoretische Berechnungen zur relativen Stabilität der Struktur des PtInTe. Hintergrund sind die Erkenntnisse, dass viele Pyrit- und Markasit-artige Verbindungen polymorphe Strukturen zeigen (z.B. CoAsS oder CoSbS) und deren relative Stabilitäten mit DFT-Rechnungen bestimmt werden können (s. BACHHUBER).⁹ Dazu wurden verschiedene Strukturen von PtInTe mit CRYSTAL14 modelliert und hinsichtlich ihrer Stabilität untersucht. Außerdem wurden DFT Rechnungen zu PtInTe basierend auf dem empirisch bestimmten Paracostibit Strukturtyp durchgeführt. Dabei wurden Gitterparameter, Atompositionen, interatomare Abstände und elektronische Struktur berechnet. Für Platin wurde ein „*effective core*“ Pseudopotential-Basissatz und für Indium bzw. Tellur ein „*full electron*“ Basissatz (siehe **Tabelle 49-51** im **Anhang A.1.3**) verwendet.¹⁴⁰⁻¹⁴² Während der Stabilitätsuntersuchungen wurden Strukturen (u.a. die wichtigsten ternären Vertreter der Pyrit und Markasit Familie) der eingangs beschriebenen MAX-Strukturvarianten berechnet und anhand der Raumgruppen als 14 (FeAsS), 19 (neue CoSbS-Variante mit abwechselnd vertauschten Hanteln), 29 (CoAsS), 31 (CoSbS-I), 61*a* (CoSbS-II), 61*b* (CoSbS-III, Anionenlagen A und X getauscht), 146 (PtSnS) und 198 (NiSbS) modelliert und miteinander verglichen. Dabei stellte sich heraus, dass die Aufstellung *a* des experimentell gefundenen Strukturtyps mit der Raumgruppe 61 in allen drei Funktionalen energetisch am stabilsten ist. Bei der abweichenden Aufstellung 61*b* wurde angenommen, dass die [PtIn₃Te₃]-Oktaeder über die enthaltenen Te-Te-Kanten verknüpft wären. Die zusammengefassten Ergebnisse der Stabilitätsuntersuchungen mit den Funktionalen GGA (**Abbildung 57**), LDA (**Abbildung 58**) und HSE06 (**Abbildung 59**) sind im Folgenden, in EoS (Energie gegen Volumen) Diagrammen, normiert auf $Z = 1$ und im Vergleich zum experimentell gefundenen Volumen (V_{exp}), schematisch dargestellt.

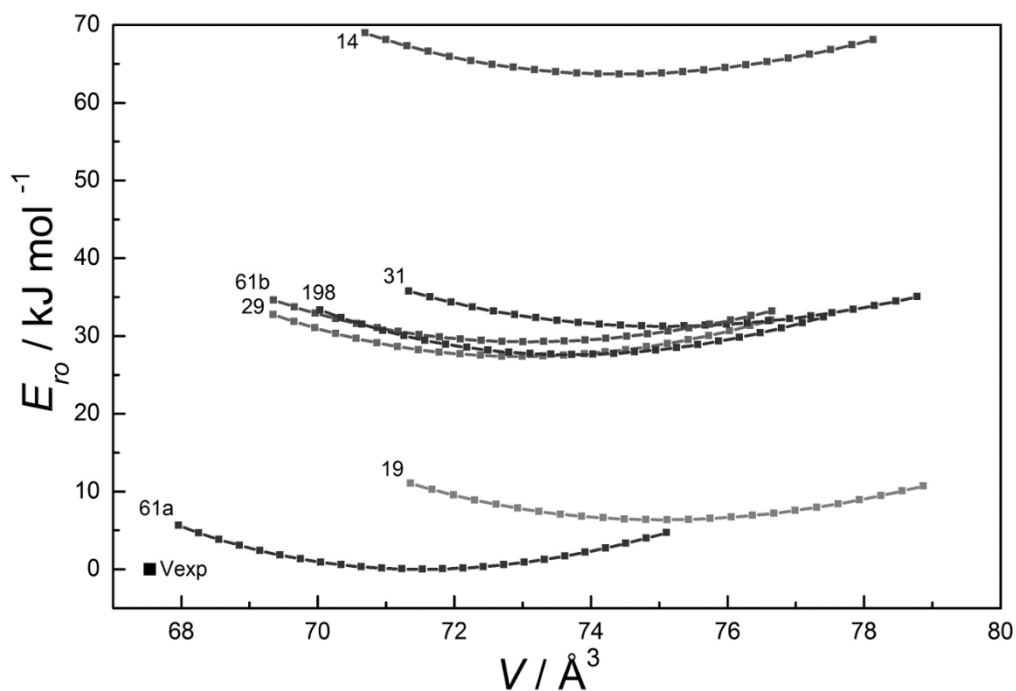


Abbildung 57: Mit GGA berechnete EoS von PtInTe. Das Volumen der Elementarzellen ist auf $Z = 1$ normiert (eigene Darstellung nach ENDRIß).¹⁴³

Die als 61 *a* bezeichnete Variante der Paracostibit Struktur liegt bei den Berechnungen mit GGA energetisch am niedrigsten, wobei das Zellvolumen mit 572.30 Å^3 deutlich überschätzt wird.

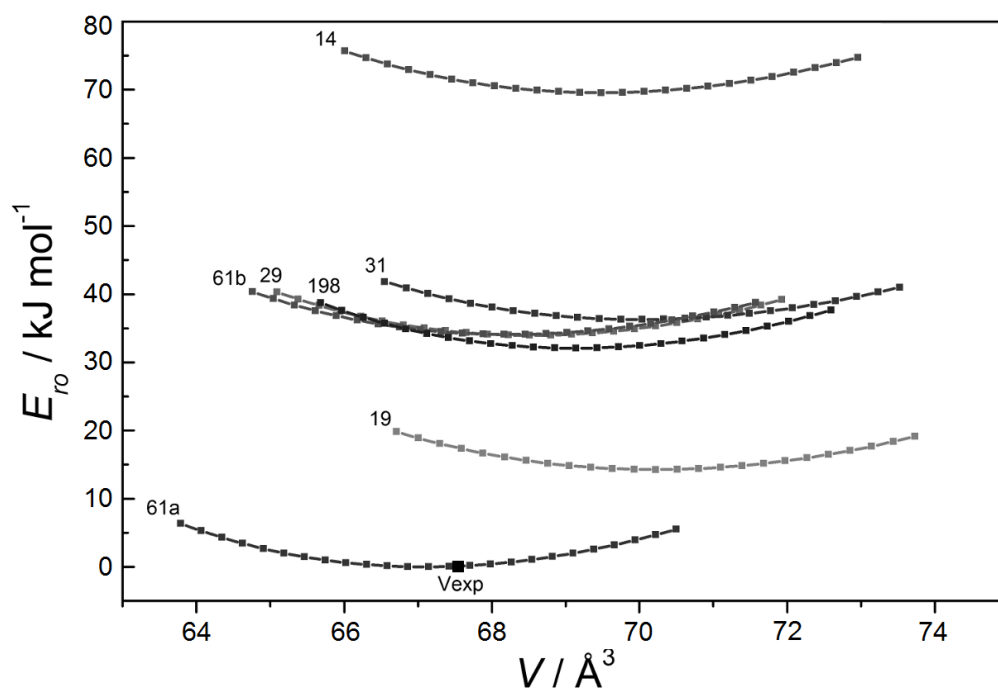


Abbildung 58: Mit LDA berechnete EoS von PtInTe. Das Volumen der Elementarzellen ist auf $Z = 1$ normiert (eigene Darstellung nach ENDRIß).¹⁴³

Die mit LDA berechneten Energien zeigen, dass 61 *a* gegenüber den anderen Strukturvarianten energetisch bevorzugt wird. Umgerechnet auf $Z = 8$ wird das empirisch bestimmte Zellvolumen von $540.34(3) \text{ \AA}^3$ mit 537.16 \AA^3 nur geringfügig unterschätzt.

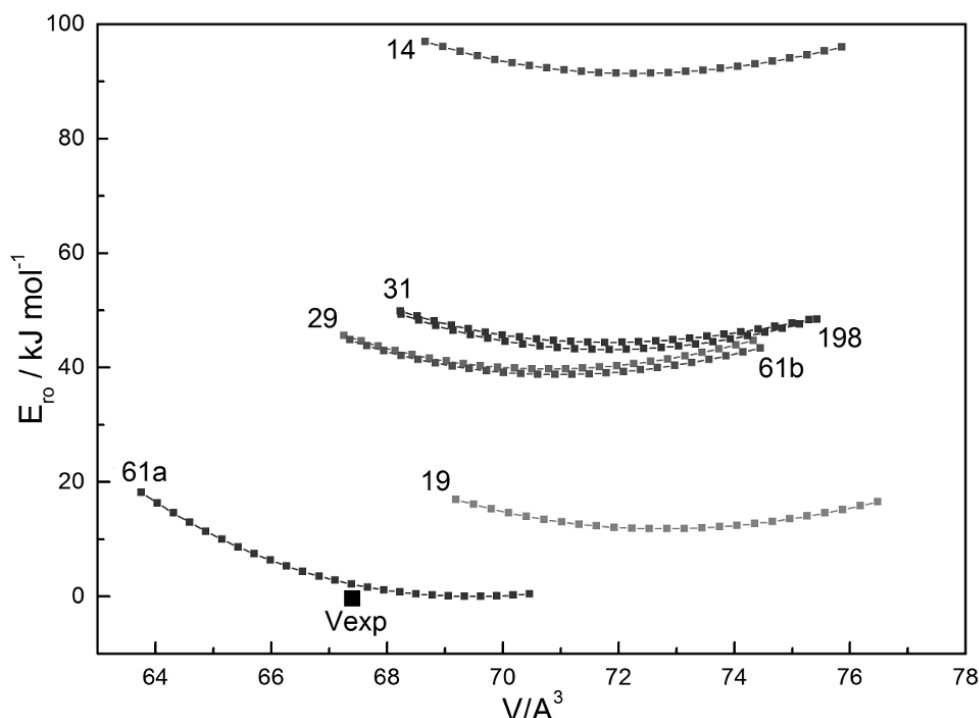


Abbildung 59: Mit HSE06 berechnete EoS von PtInTe. Das Volumen der Elementarzellen ist auf $Z = 1$ normiert (eigene Darstellung nach ENDRIß).¹⁴³

Analog zu LDA ist die Strukturvariante mit der Raumgruppe 61 *a* bei der Berechnung mit HSE06 energetisch am stabilsten. Das Zellvolumen wird hingegen mit 555.82 \AA^3 deutlich überschätzt. Werden hier die Erkenntnisse von BACHHUBER zu Phosphor-Allotropen angewendet, so könnten Dispersions-Wechselwirkungen eine wichtige Rolle spielen, die mit GGA/HSE06 nicht erfasst werden.¹⁴⁴⁻¹⁴⁵ Die Rechnungen mit allen drei Funktionalen bestätigen die aus der Einkristallstrukturanalyse bestimmte Paracostibit Struktur der Raumgruppe *Pbca* (61), als stabilste der betrachteten MAX-Varianten, wobei das Zellvolumen am besten von LDA abgeschätzt wird. Im Anschluss an die Stabilitätsuntersuchungen können die Gitterparameter und Atompositionen der stabilsten Strukturvariante mit den experimentellen Werten verglichen werden. Dazu sind die mit den drei Funktionalen LDA, GGA und HSE06 berechneten Gitterparameter, Zellvolumina und Dichten im Vergleich zu den empirischen Werten in **Tabelle 12** aufgelistet.

Tabelle 12: Berechnete Gitterparameter, Zellvolumina und Dichten im Vergleich zu den experimentell bestimmten Werten von PtInTe.

	HSE06	LDA	GGA	Exp.
a [Å]	6.8180	6.7512	6.8773	6.7630(2)
b [Å]	6.8570	6.7742	6.9134	6.7890(2)
c [Å]	11.8889	11.7453	12.0367	11.7685(4)
V [Å ³]	555.82	537.16	572.30	540.34(3)
ρ [g/cm ³]	10.511	10.876	10.208	10.756

HSE06 und vor allem GGA überschätzen die Gitterparameter und das Zellvolumen deutlich, wohingegen LDA erneut eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Werten liefert. Die mit den Funktionalen optimierten Atompositionen sind in **Tabelle 13** aufgeführt.

Tabelle 13: Durch DFT Rechnungen optimierte Lageparameter für PtInTe.

	x	y	z
<u>LDA</u>			
Pt	0.48304	0.09247	0.11843
Te	0.38565	0.46899	0.17453
In	0.83648	0.24543	0.07466
<u>GGA</u>			
Pt	0.48336	0.09458	0.11896
Te	0.38602	0.47082	0.17490
In	0.83733	0.24682	0.07433
<u>HSE06</u>			
Pt	0.48232	0.09427	0.11915
Te	0.38751	0.47066	0.17441
In	0.83642	0.24720	0.07487

Aus der Tabelle geht hervor, dass die erhaltenen Atompositionen der drei Funktionalen im Einklang zu den Lageparametern aus der Einkristallstrukturanalyse stehen. Die berechneten atomaren Abstände können in **Tabelle 14** mit den experimentell bestimmten Werten verglichen werden.

Tabelle 14: Berechnete interatomare Abstände im Vergleich zu den Werten aus der Einkristallstrukturanalyse von PtInTe.

Atom 1	Atom 2	Exp. [Å]	LDA [Å]	GGA [Å]	HSE06 [Å]
Pt	In	2.6326(1)	2.6509	2.7061	2.6576
	In	2.6862(1)	2.6970	2.7549	2.7011
	In	2.6987(1)	2.7051	2.7611	2.7045
	Te	2.7118(1)	2.7127	2.7639	2.7067
	Te	2.7234(1)	2.7292	2.7690	2.7117
	Te	2.7265(1)	2.7330	2.7740	2.7127
	Pt	3.0862(1)	3.0598	3.1566	3.1236
In	Te	2.9515(1)	2.8927	2.9540	2.8908

Die mit LDA berechneten Werte zeigen vor allem für die Pt-In und Pt-Te Atomabstände die größte Übereinstimmung mit den empirisch ermittelten Abständen, wobei diese leicht überschätzt werden.

Die elektronische Struktur bzw. das Bändermodell wurden mit Hilfe von FPLO mit dem Funktional LDA innerhalb des Programms CRYSTAL14 berechnet und visualisiert (siehe **Abbildung 60**).⁷⁸

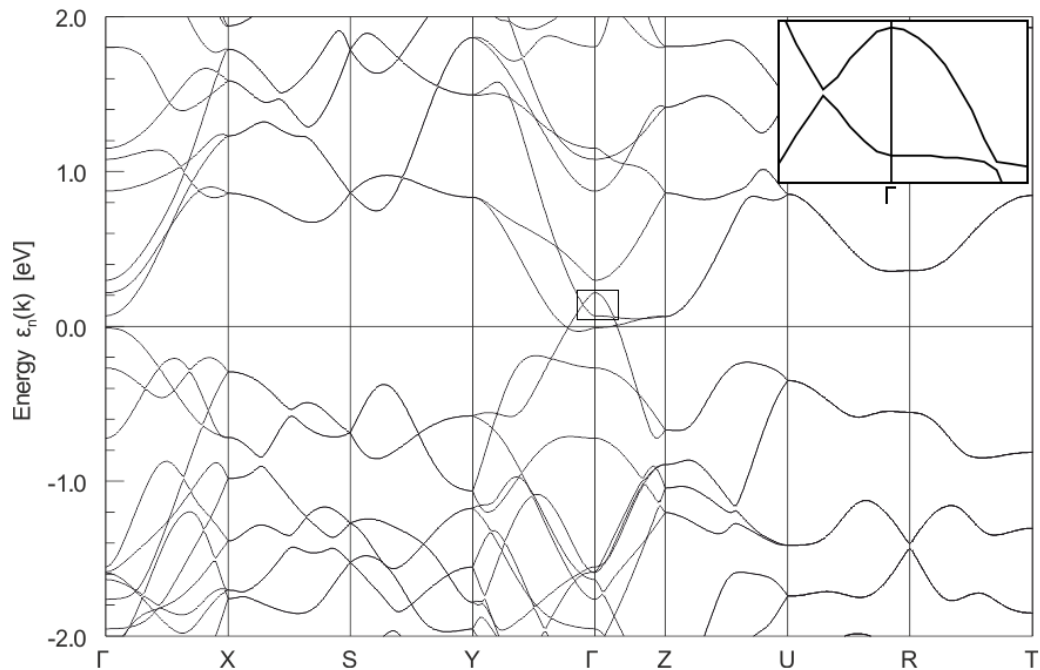


Abbildung 60: Nicht-relativistische Bandstruktur von PtInTe (Eigene Darstellung nach WEIHRICH).¹⁴³

Das Fermi-niveau wird in der nicht-relativistischen Bandstruktur von mehreren Bändern geschnitten, welche sich teilweise überlappen und damit für einen eher metallischen Charakter sprechen. In Γ Richtung kann unter genauerer Betrachtung (vergrößerter Ausschnitt rechts oben) erkannt werden, dass sich die Bänder dort zwar stark annähern aber nicht schneiden. Aus

einer derartigen Anordnung können einige interessante elektronische Eigenschaften wie die der topologischen Isolatoren resultieren. Deswegen wurde unter Optimierung der Atomlagen mit FPLO eine voll-relativistische Bandstruktur (siehe **Abbildung 61**) berechnet

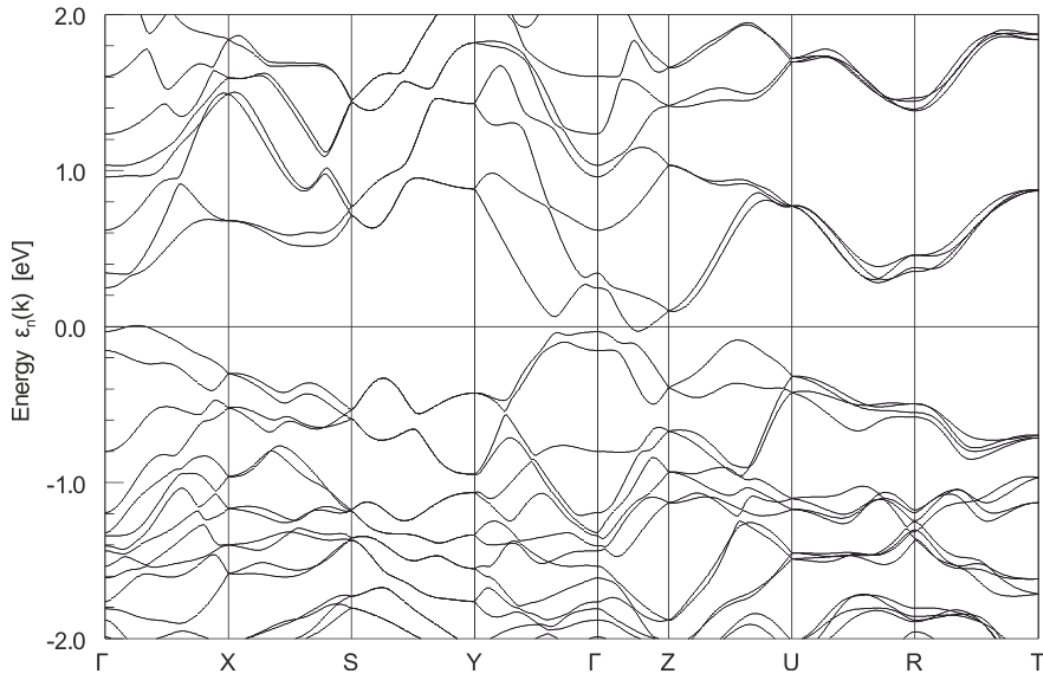


Abbildung 61: Voll-relativistisch berechnete Bandstruktur von PtInTe (i. Z. erstellt von WEIHRICH).¹⁴³

In der voll-relativistischen Bandstruktur wird das Fermi-niveau nur noch von zwei Bändern leicht geschnitten, was gegen klassisches metallisches Verhalten spricht und dementsprechend für thermoelektrische Anwendungen interessant sein könnte. Nach bisherigen Erkenntnissen tritt eine Bandinversion in Γ Richtung auf, was sich in einer deutlicheren Bandlücke und etwas anderer Form der beteiligten Bänder äußert. Diese Gegebenheit könnte ein Indiz für die Existenz eines topologischen Isolators sein und daher sollte PtInTe in zukünftigen Arbeiten mit geeigneten Charakterisierungsmethoden wie ARPES („*Angle-resolved photoemission spectroscopy*“) untersucht werden.¹⁴⁶ Genauere Studien dazu laufen in Kooperation mit Experten für topologische Isolatoren, die wegen des Umfangs den Rahmen der vorliegenden Arbeit sprengen würden. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die theoretischen Rechnungen (vor allem mit dem Funktional LDA), das durch Einkristallstrukturanalyse vorgeschlagene Strukturmodell für PtInTe inklusive Raumgruppe, Gitterparametern, Atompositionen und interatomaren Abständen, unterstützen und bestätigen.

3.3.7 Magnetische Messungen an PtInTe

Für die magnetischen Messungen wurde ein MPMS-XL5 SQUID der Firma QUANTUM DESIGN benutzt. Zur Bestimmung der Magnetisierung wurde eine feldabhängige Messung durchgeführt, deren Ergebnisse in **Abbildung 62** dargestellt sind.

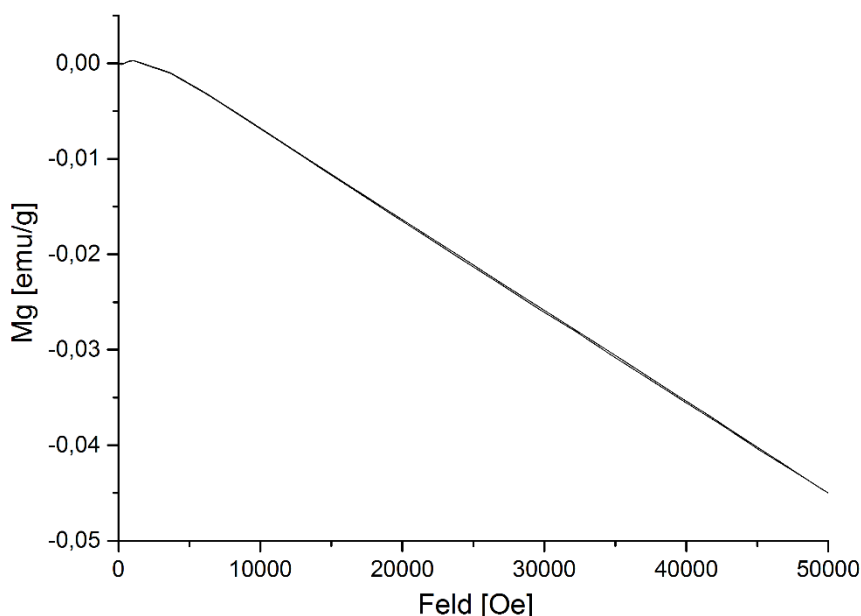


Abbildung 62: Ergebnis der feldabhängigen magnetischen Messung von PtInTe. Im Diagramm ist die Massenmagnetisierung M_g [emu/g] gegen das Feld [Oe] aufgetragen.

Aus der Abbildung geht hervor, dass eine lineare Funktion mit negativer Steigung und negativen Werten für M_g erhalten wird, was auf Diamagnetismus schließen lässt. Bei geringen Feldstärken nahe Null sind geringfügige Abweichungen von der Linearität und schwach positive Werte zu erkennen. Aus Erfahrungen am Arbeitskreis Nilges lässt sich dies mit der hohen Sensitivität des Gerätes gekoppelt mit geringsten Verunreinigungen von Kapsel oder Probe, die mit röntgenographischen Methoden nicht aufgelöst werden, erklären. Diese Effekte bei niedrigen Feldstärken können aber in Bezug auf die Gesamtmessung bzw. dem linearen Verlauf, über nahezu die gesamte Strecke, vernachlässigt werden. Verbindungen die Diamagnetismus aufweisen, besitzen ausschließlich gepaarte Elektronen bzw. Spins. Für PtInTe mit 19 Valenzelektronen bedeutet dies, dass das Pt keine ungepaarten Elektronen besitzen darf und der Diamagnetismus dementsprechend ein weiteres Indiz zur Bestätigung für die in **Kapitel 3.3.5** postulierte Pt-Pt Bindung ist.

In diesem Abschnitt wird auf den Zusammenhang von magnetischen und elektronischen Eigenschaften mit der Valenzelektronenzahl von Verbindungen der Pyrit und Markasit Strukturfamilie eingegangen. Dieser wird in **Abbildung 63** Anhand der Oktaederfeldaufspaltung der d-Orbitale des Übergangsmetalls und dem korrespondierenden Molekülorbitalschema (MO-Schema) der XX bzw. AX Hanteln schematisch dargestellt.

Abbildung 63: Schematische Darstellung des Zusammenhangs von magnetischen und elektronischen Eigenschaften mit der Valenzelektronenzahl von Verbindungen der Pyrit und Markasit Strukturfamilie.

Aus den Orbitalschemata geht hervor, dass Verbindungen wie FeS_2 mit 20 Valenzelektronen (VE) vollständig gefüllte t_{2g} und π_p^* Orbitale besitzen. Das Valenzband (VB) wird aus eben diesen Orbitalen gebildet, das Leitungsband (LB) aus den e_g und σ^* Orbitalen. Daraus resultiert, dass die Fermi-Energie (E_F) zwischen dem voll besetzten VB und leeren LB liegt und somit Halbleiter-Eigenschaften zu erwarten sind. Darüber hinaus kann diamagnetisches Verhalten vorausgesetzt werden, da alle Elektronen Spin gepaart vorliegen. Verbindungen wie PtSbS mit 21 VE, weisen ein zusätzliches Elektron auf, das eines der e_g Orbitale des Übergangsmetalls besetzt. Damit wird das Leitungsband dieser Verbindungen teilweise besetzt, was zur Folge hat, dass E_F energetisch nach oben verschoben wird und das LB schneidet. Daraus ergeben sich metallische Eigenschaften und aufgrund der ungepaarten Elektronen paramagnetisches Verhalten. Verbindungen wie FeAsS die mit 19 VE ein Elektron weniger besitzen, verursachen Löcher im Valenzband, woraufhin die Fermi-Energie energetisch nach unten verschoben wird und das Valenzband schneidet. Analog zu Verbindungen mit 21 VE ergeben sich metallische Eigenschaften und Paramagnetismus. Diese Überlegungen treffen auf Verbindungen zu, in denen die Übergangsmetallatome in isolierten Oktaedern koordiniert werden und damit keine M-M Bindungen ausgebildet werden. Dementsprechend sollten Strukturen mit Raumgruppen wie $Pbca$, in denen eine Kantenverknüpfung der Oktaeder vorliegt, als Sonderfall betrachtet werden. Aufgrund der räumlichen Nähe können in diesen Strukturen zusätzliche M-M Bindungen ausgebildet werden, die zur Spin-Paarung der ungepaarten Elektronen führen. Damit können auch Verbindungen mit einer von 20 abweichenden Valenzelektronenzahl Diamagnetismus und Halbleiter-Eigenschaften aufweisen. Als Beispiel dient das in diesem Kapitel behandelte PtInTe , das mit 19 VE eigentlich metallisches Verhalten und Paramagnetismus aufweisen sollte. Die Ergebnisse der Einkristallstrukturanalyse, SQUID Messungen und Bandstrukturechnungen zeigen allerdings Pt-Pt Bindungen in kantenverknüpften Oktaederpaaren, die zu Spin gepaarten Elektronen führen und damit Diamagnetismus und Halbleiter-Eigenschaften zur Folge haben. Weitere Beispiele sind Verbindungen wie CoGeTe , RhGeTe und PtSiSb mit der Raumgruppe $Pbca$ (61) und Paracostibit Struktur oder Verbindungen wie OsSbSe , CoSb_2 und CoAs_2 mit der Raumgruppe $P2_1/c$ (14) und Arsenopyrit- bzw. CoSb_2 Struktur.

3.3.9 Rasterelektronenmikroskopie und EDX Messungen an PtInTe

Für die Phasenanalyse und zur Untersuchung der Morphologie wurde ein Rasterelektronenmikroskop JCM-6000 NEOSCOPTM (JEOL) mit integrierter EDX-Einheit JED-2200 (JEOL) eingesetzt. In **Abbildung 64** ist eine REM Aufnahme (inkl. Vergrößerung und Skala) von PtInTe dargestellt.

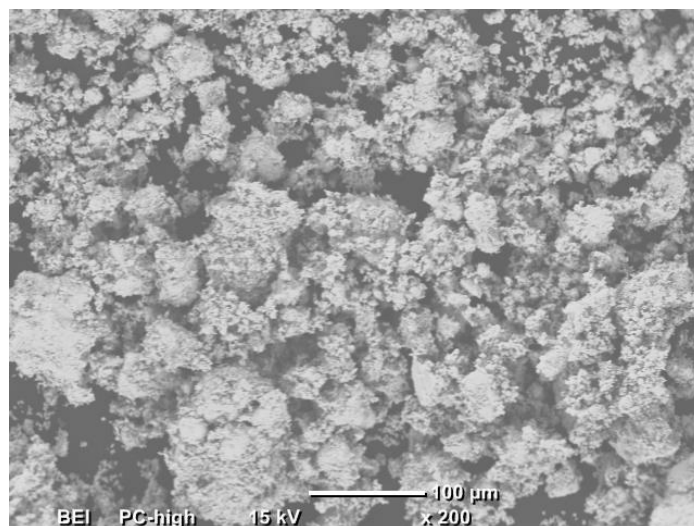


Abbildung 64: REM Aufnahme von PtInTe mit 200facher Vergrößerung.

Das aus der Synthese erhaltene feine Pulver besteht aus unregelmäßigen Teilchen verschiedener Größen. Außerdem können keine unterschiedlichen Graustufen erkannt werden, was die Ergebnisse der Pulverdiffraktometrie bestätigen. In **Tabelle 15** sind die Ergebnisse der EDX Messung an drei verschiedenen Punkten im Vergleich zu den idealen Werten für die formale Zusammensetzung PtInTe aufgelistet.

Tabelle 15: Ergebnisse der EDX-Messung an einer Pulverförmigen Probe von PtInTe.

Element	Massen-%	Massen-% ideal	Atom-%	Atom-% ideal
Pt	43.97	44.59	32.85	33.33
In	24.69	26.24	31.34	33.33
Te	31.34	29.16	35.80	33.33
Pt	43.12	44.59	32.10	33.33
In	25.03	26.24	31.66	33.33
Te	31.85	29.16	36.24	33.33
Pt	46.80	44.59	35.36	33.33
In	24.92	26.24	31.99	33.33
Te	28.27	29.16	32.65	33.33

Die experimentell bestimmten Massen- und Atomanteile stimmen relativ gut mit den idealen Werten für PtInTe überein und liegen innerhalb der für EDX-Messungen akzeptablen

Abweichung. Diese können vor allem auf die punktuelle Messmethode und den damit einhergehenden Problemen mit pulverförmigen Proben zurückgeführt werden. Die Zusammensetzung aus der Einkristallstrukturanalyse kann damit bestätigt werden, wobei eine geringe Phasenbreite nicht ausgeschlossen werden darf.

3.3.10 Anwendung des zweidimensionalen Projektionsschemas auf PtInTe

Die Struktur PtInTe kann von Pyrit durch Symmetrierniedrigung abgeleitet werden. Sie enthält dabei Struktur motive von Pyrit sowie Markasit und lässt sich demnach mit dem zweidimensionalen Projektionsschema beschreiben. Dieses beruht auf der unterschiedlichen relativen Orientierung der Anionen Hanteln zueinander, worin sich die Verbindungen der Pyrit und Markasit Familie, abgesehen von mehr oder weniger starken Verzerrungen des Übergangsmetallgitters, häufig nur unterscheiden. Die relative Orientierung der heteroatomaren Hanteln von PtInTe wird in **Abbildung 65** schematisch anhand der Koordination um zwei in kantenverknüpften Oktaedern benachbarte Pt Atome gezeigt (vgl. die Orientierungen um Fe in Pyrit und Markasit in **Abbildung 28**).

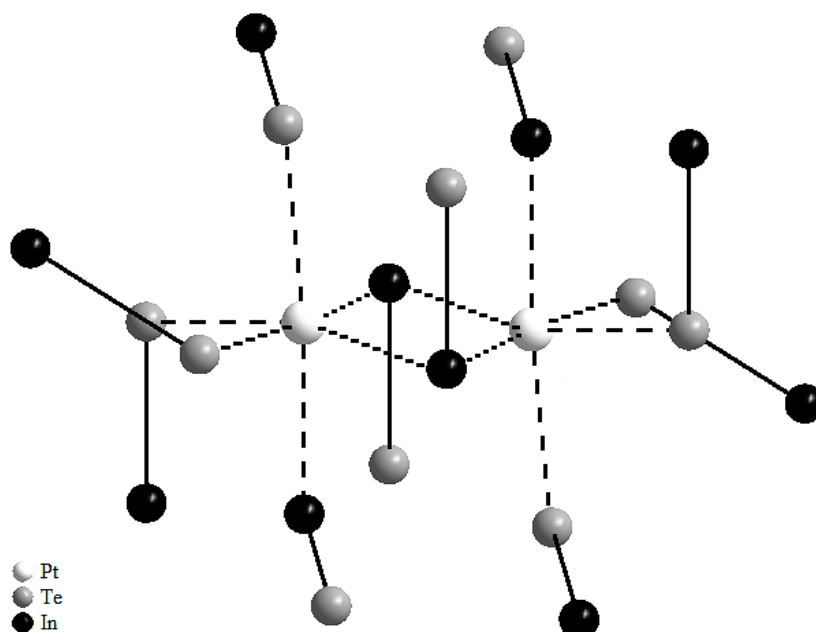


Abbildung 65: Schematische Darstellung der relativen Orientierung der heteroatomaren Hanteln zueinander um Pt in PtInTe.

Die dargestellten acht verschiedenen Ausrichtungen der Hanteln im PtInTe machen deutlich, dass ein zweidimensionales Projektionsschema zusätzlich zu einer Abbildung der Elementarzelle, sehr nützlich bzw. notwendig ist, um die Unterschiede in den relativen Orientierungen der verschiedenen Verbindungen vollständig zu beschreiben und zu verstehen. **Abbildung 66** zeigt die Elementarzelle mit eingezeichneten heteroatomaren Hanteln von

PtInTe in der orthorhombischen Raumgruppe $Pbca$ (61) und das davon abgeleitete Ordnungsschema.

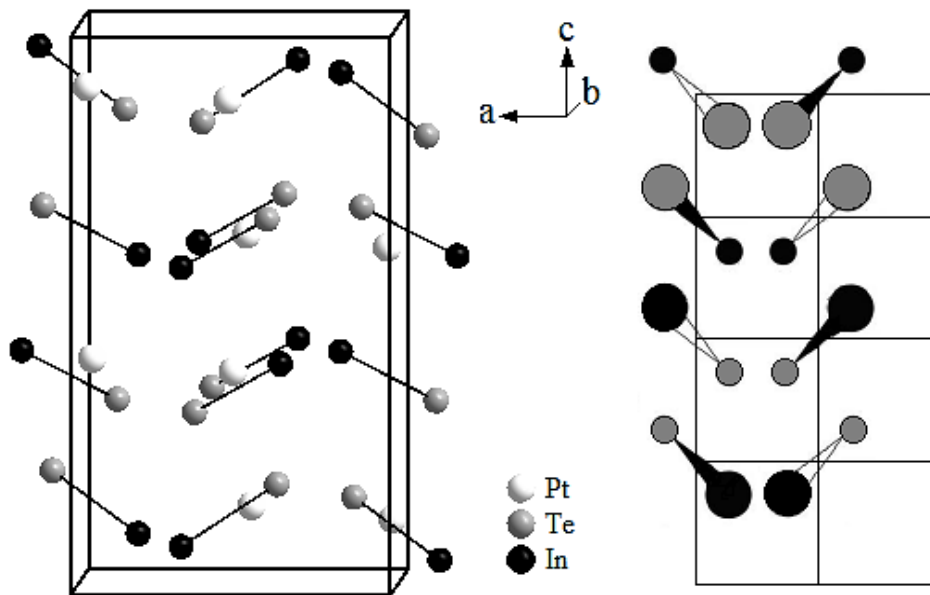


Abbildung 66: Elementarzelle von PtInTe mit eingezeichneten Hanteln und davon abgeleitetes Projektionsschema.

Die Struktur von PtInTe beinhaltet alle acht Orientierungsmöglichkeiten für heteroatomare Hanteln mit Ausrichtung auf die Mitten von gegenüberliegenden Dreiecksflächen der $[Pt_6]$ -Oktaeder. Im Gegensatz zu Pyrit sind Hanteln in eckenverknüpften Oktaedern nicht zwangsläufig gleich ausgerichtet, wodurch die c -Achse in der Projektion verdoppelt werden muss. Daraus resultieren Schichten aus paarweise antiparallel angeordneten heteroatomaren Hanteln.

3.4 Das ternäre System PtSbX (X = S, Se) als Vertreter des Ullmannit Strukturtyps

3.4.1 Einleitung

In diesem Abschnitt wird die Synthese sowie strukturelle und magnetische Charakterisierung der ternären Verbindung PtSbS behandelt. Außerdem werden die Gitterparameter der Verbindung PtSbSe mit Hilfe von Pulverdiffraktometrie bestimmt. Zusätzlich wurden theoretische Berechnungen im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie (DFT-Rechnungen) zur Bestätigung der experimentell gefundenen Daten durchgeführt. Die Verbindungen PtSbX (X = S, Se, Te) wurden zuerst von HULLIGER in seinen umfassenden Studien zu binären und ternären Phasen der Pyrit und Markasit Strukturfamilie synthetisiert.⁹³ Ferner wurden die Gitterparameter mittels Pulverdiffraktometrie und Halbleitereigenschaften bestimmt. Darüber hinaus wurden in der Literatur keine weiteren Charakterisierungen an PtSbX (X = S, Se, Te) durchgeführt. Die Kristallstrukturen für die Substitution des Platins im System PtSbX (X = S, Se, Te) durch die leichteren Homologen Palladium bzw. Nickel sind dagegen in der Literatur bekannt.¹⁰⁰

3.4.2 Synthese

Die Synthese erfolgte während der systematischen Untersuchung des ternären Systems Pt-Sb-X (X = S, Se, Te). Dazu wurden die Elemente stöchiometrisch mit einer Genauigkeit von 0.1 mg abgewogen (siehe **Tabelle 54** im **Anhang A.2.1**), in einem Achatmörser gut vermischt und anschließend in einer Quarzglasampulle (Innendurchmesser 8 mm, Wandstärke 1 mm) unter Vakuum abgeschmolzen. Die Ampullen wurden anschließend aufrecht in einem Muffelofen platziert, innerhalb von 48 h auf 920 K erhitzt, bei dieser Temperatur für vier Tage belassen, um anschließend in Eiswasser auf Raumtemperatur abgeschreckt zu werden. Für X = S, Se wurden sehr feine grau schwarze Pulver erhalten, die sich mit der vorhandenen Presse nicht zu Tabletten verarbeiten ließen und nur im Fall von PtSbS für die Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle enthielten. Für X = Te konnte unter den gegebenen Reaktionsbedingungen lediglich ein Phasengemisch aus PtSb₂ (Hauptphase) und PtTe₂ erhalten werden (siehe **Abbildung 121** im **Anhang A.2.2** für den Vergleich mit PtSb₂).

3.4.3 Pulverdiffraktometrie

Zur Überprüfung der Reinheit wurden die Proben mit Hilfe der Pulverdiffraktometrie untersucht. Dazu werden experimentell bestimmte und mit WINXPOW simulierte Pulverdiffraktogramme (für PtSbS aus Einkristalldaten) miteinander verglichen. **Abbildung 67** zeigt das mittels Pulverdiffraktometrie erhaltene Reflexmuster im Vergleich zu dem aus Daten der Einkristallstrukturanalyse simulierten Pulverdiffraktogramm von PtSbS.

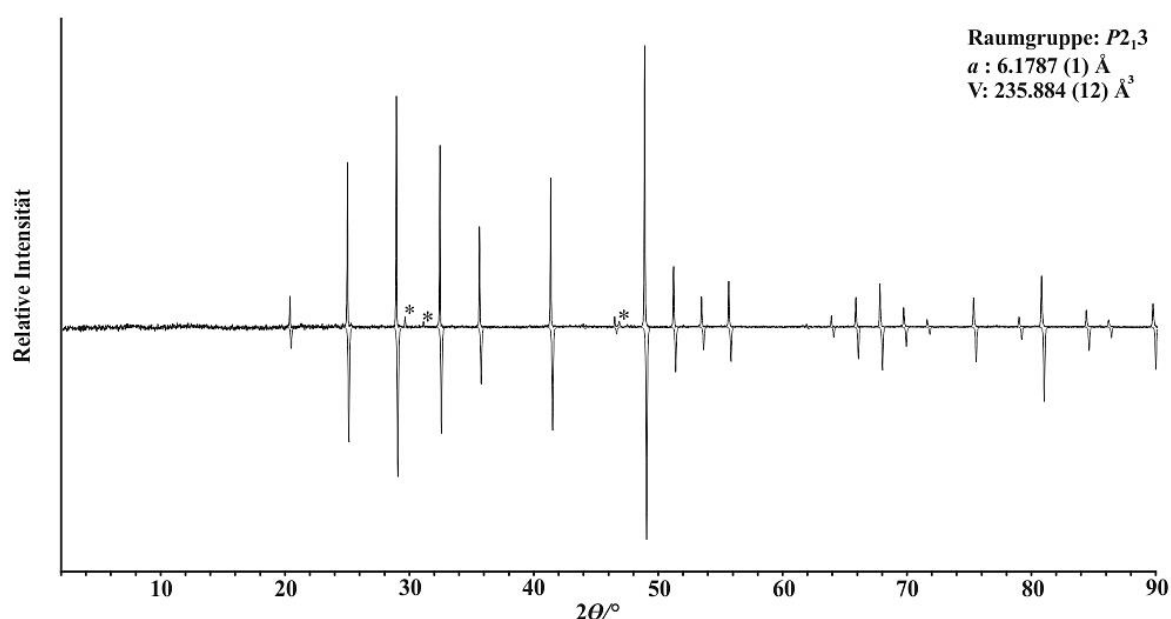


Abbildung 67: Vergleich des experimentellen (oben) und simulierten (unten) Pulverdiffraktogramms von PtSbS.

Das experimentelle Pulverdiagramm weist drei sehr kleine zusätzliche Reflexe (gekennzeichnet mit *) im Vergleich zu dem aus Einkristalldaten simulierten Diffraktogramm auf. Außerdem sind die Reflexe vor allem zu hohen 2θ Werten hin etwas nach links verschoben, weil die Bestimmung der Gitterparameter am Einkristall, im Vergleich zur Pulverdiffraktometrie, messbedingt geringfügig abweicht. Es treten keine Aufspaltungen der Reflexe auf, die auf eine niedrigsymmetrische Raumgruppe hinweisen. Das Diffraktogramm zu PtSbS konnte daher kubisch unter Annahme der Raumgruppe $P2_13$ (198) indiziert und die Gitterparameter zu $a = 6.1787 (1) \text{ \AA}$ und $V = 235.884 (12) \text{ \AA}^3$ mit einem FOM von 103.5 verfeinert werden. Die erhaltenen Werte stimmen gut mit den von HULLIGER bestimmten Werten von $a = 6.174 \text{ \AA}$ und $V = 235.34 \text{ \AA}^3$ überein.⁹³ Die vollständigen Parameter und Ergebnisse der Indizierung können im **Anhang A.2.2** gefunden werden.

Für PtSbSe stehen keine Daten aus der Einkristallstrukturanalyse zur Verfügung, deswegen werden für den Vergleich der Diffraktogramme (siehe **Abbildung 68**) die

Pulverdiffraktometriedaten von HULLIGER verwendet, was aber zu Ungenauigkeiten bzgl. der Intensität der Reflexe führen kann.

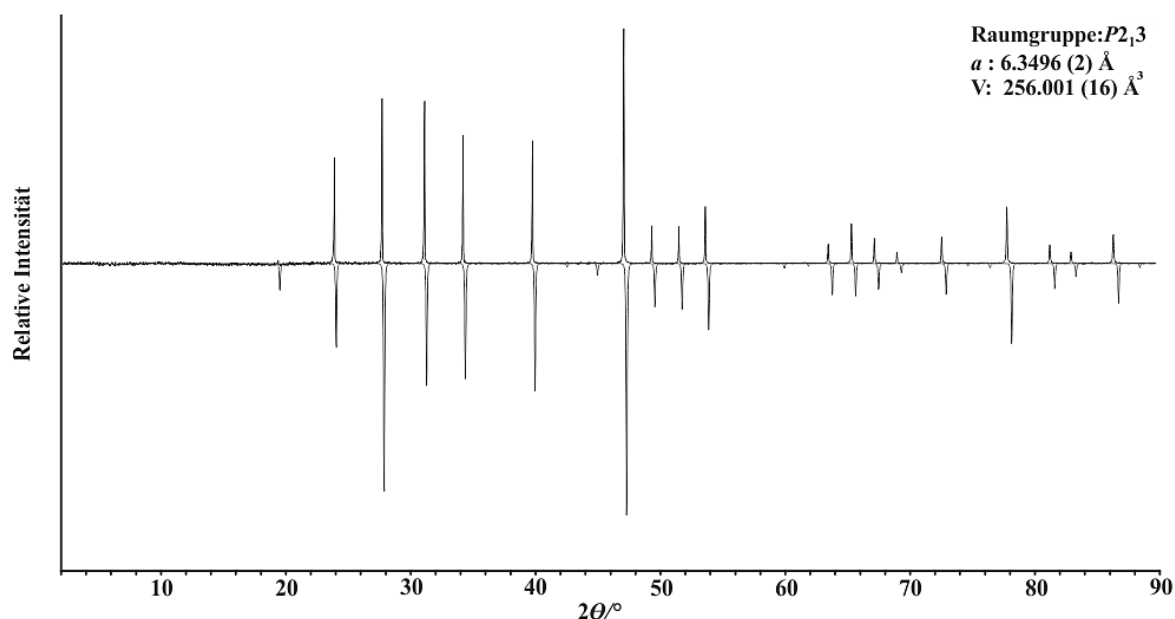


Abbildung 68: Vergleich des experimentellen (oben) und simulierten (unten) Pulverdiffraktogramms von PtSbSe.⁹³

Aus der Abbildung geht hervor, dass die Reflexe der beiden Diffraktogramme übereinstimmen und keine Fremdreflexe, die für Verunreinigungen der Probe sprechen würden, erkennbar sind. Allerdings verschiebt sich das experimentelle Reflexmuster vor allem für hohe 2θ -Werte immer etwas nach links. Die leicht verschobenen Reflex-Lagen bei hohen 2θ -Werten zeigen geringfügig abweichende Gitterparameter gegenüber den Werten von Hulliger an. Außerdem sind einige Reflexe (z.B. 19.82° oder 45.26°) im Gegensatz zu denen von HULLIGER nur mit deutlich geringerer Intensität bzw. nur schwach im Pulverdiffraktogramm zu erkennen, was z.B. durch sensitivere Detektoren bzw. im allgemeinen verbesserte Diffraktometer erklärt werden kann.⁹³ Wahrscheinlicher jedoch ist der Effekt der Atomlagen, die bei Hulliger aus Analogieschluss zu PtSbS geschätzt und nicht bestimmt wurden („atoms positions estimated, not refined“). Aus den vorliegenden Daten kann auf eine kristallographisch reine Probe geschlossen werden. Das Diffraktogramm von PtSbSe konnte ebenfalls kubisch unter Annahme der Raumgruppe $P2_13$ (198) des NiSbS-Strukturtyps indiziert und die Gitterparameter zu $a = 6.3496(2) \text{ \AA}$ und $V = 256.00(1) \text{ \AA}^3$ mit einem FOM von 57.1 verfeinert werden. Diese weichen dabei etwas von den Werten von HULLIGER ($a = 6.33 \text{ \AA}$ und $V = 253.64 \text{ \AA}^3$) ab.⁹³ Die vollständigen Parameter und Ergebnisse der Indizierung können im **Anhang A.2.2** gefunden werden.

3.4.4 Einkristallstrukturanalyse

Für die Bestimmung der Kristallstruktur wurden unter einem Lichtmikroskop geeignete Kristalle von PtSbS mit möglichst regelmäßiger Form mit Bienenwachs an Quarzglasfäden befestigt, welche wiederum mit Bienenwachs an Messingpins fixiert sind. Zur Qualitätskontrolle der Kristalle wurde ein IPDS II der Firma STOE verwendet. Die anschließenden Intensitätsmessungen bei Raumtemperatur zur Bestimmung der Elementarzelle, sowie Datenreduktion und Indizierung wurden mit dem Einkristalldiffraktometer FR591 APEX II der Firma BRUKER durchgeführt. Des Weiteren wurden die erhaltenen Daten mit Hilfe der implementierten Software einer numerischen Absorptionskorrektur unterzogen. Die Strukturlösung wurde durch direkte Methoden von SHELXS-86 und die Strukturverfeinerung mit SHELXL des Programmpakets SHELX durchgeführt.³¹ In **Tabelle 16** sind die wichtigsten kristallographischen Daten und Parameter der Einkristallstrukturanalyse aufgelistet.

Tabelle 16: Relevante kristallographische Verfeinerungsdaten, sowie Messparameter für PtSbS.

Empirische Formel	PtSbS
Diffraktometer	APEX II
Temperatur [K]	298
Absorptionskorrektur	Numerisch
Raumgruppe	$P2_13$
Molmasse [g/mol]	348.90
$a/\text{\AA}$	6.1702(7)
$V/\text{\AA}^3$	234.91(8)
Berechnete Dichte (g/cm^3)	9.865
Z	4
Detektorabstand [mm]	40
Belichtungszeit [sek]	5
ω -Bereich; Schrittweite [$^\circ$]	0-180 $^\circ$ /0.5
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	71.436
Θ -Bereich [$^\circ$]	4.6- 50.5
Bereich in hkl	-13, 8; -12, 13; -10, 13
Anzahl Reflexe	14905
Parameter/Unabh. Reflexe	12/843
$F_o > 4\sigma(F_o^2)$	839
R_{int}/R_σ	0.0450/ 0.0144
Goodness-of-fit (F^2)	1.195
$R_1 (F_o > 4\sigma(F_o^2))$	0.0210
R_1 (alle Reflexe)	0.0211
wR_2 (alle Reflexe)	0.0596
Gew. Faktoren (a/b)	0.0341/0.9342
Extinktionskoeffizient	0.0230(15)
Restelektronendichte [$\text{e}^-/\text{\AA}^3$]	-2.69/5.79

Das Beugungsmuster zeigt eine kubische Zelle mit einer systematischen Auslöschung die einer primitiven Zentrierung entspricht. Der numerisch absorptionskorrigierte Datensatz kann in der Raumgruppe $P2_13$ (198) mit vier Formeleinheiten pro Zelle gelöst und dem Ullmannit Strukturtyp zugeordnet werden. Die verfeinerten Gitterparameter und das Zellvolumen aus der Einkristallstrukturanalyse passen zu den Werten aus der Indizierung des Pulverdiffraktogramms und zu publizierten Daten (siehe **Tabelle 17**).

Tabelle 17: Vergleich der Gitterparameter von PtSbS.

	a [Å]	V [Å ³]
Einkristall	6.1702 (7)	234.91(8)
Pulver	6.1787 (1)	235.88 (1)
HULLIGER ⁹³	6.174	235.34

Die Verfeinerung der Strukturdaten konvergiert bei $R_1 = 2.11$ % und $wR_2 = 5.96$ % für alle Reflexe, wobei keine nennenswerte Restelektronendichte zurückbleibt. Daraus ergeben sich drei kristallographisch unabhängige Lagen (je Wyckoff $4a$), die jeweils von einem der drei Atome besetzt werden. In **Tabelle 18** sind die verfeinerten Lageparameter und der isotrope Auslenkungsparameter (U_{eq}) für die einzelnen Lagen aufgelistet.

Tabelle 18: Lageparameter und isotroper Auslenkungsparameter von PtSbS.

Atom	Lage	x	y	z	U_{eq} [100 Å ²]
Pt	$4a$	0.74164 (2)	x	x	0.881 (7)
Sb	$4a$	0.37124 (2)	x	x	1.025 (9)
S	$4a$	0.13796 (2)	x	x	0.690 (2)

Die anisotropen Auslenkungsparameter (U_{xy} [100 Å²] mit $X, Y = 1, 2, 3$) werden in **Tabelle 19** aufgelistet.

Tabelle 19: Anisotrope Auslenkungsparameter von PtSbS.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Pt	0.881 (7)	U_{11}	U_{11}	-0.014 (4)	0.014 (4)	0.014 (4)
Sb	1.025 (9)	U_{11}	U_{11}	-0.054 (7)	0.054 (7)	-0.054 (7)
S	0.69 (2)	U_{11}	U_{11}	0.14 (3)	0.14 (3)	0.14 (3)

Die unauffälligen Auslenkungsparameter, geringe Restelektronendichte und sehr guten R -Werte lassen auf ein zutreffendes Strukturmodell schließen, mit dem die ternäre Verbindung PtSbS im weiteren Verlauf dieser Arbeit beschrieben werden kann.

3.4.5 Kristallstruktur von PtSbS

PtSbS kristallisiert kubisch in der Raumgruppe $P2_13$ mit $Z = 4$ im sogenannten Ullmannit Strukturtyp (NiSbS). In diesem Aristotyp kristallisiert eine Reihe von ternären Verbindungen mit unterschiedlichsten Elementkombinationen. In **Tabelle 20** sind diejenigen Verbindungen aufgelistet, welche in die Systematik der in dieser Arbeit untersuchten MAX-Verbindungen eingeordnet werden können und deren Gitterparameter bzw. Raumgruppe anhand von Einkristalldaten bestimmt wurden. Weitere Verbindungen vor allem mit $M = \text{Co, Rh, Ir, Pt}$, deren Gitterparameter von HULLIGER mit Hilfe von Pulverdiffraktometrie bestimmt wurden, können in der Literatur gefunden werden.⁹³

Tabelle 20: Strukturdaten aus der Einkristallstrukturanalyse von Verbindungen die im Ullmannit Typ kristallisieren. *Eigene Arbeit.

Mineralname	Verbindung	a [Å]	V [Å ³]	ρ [g/cm ³]	Referenz
-	NiPS	5.5386(7)	169.90(4)	4.76	100
Gersdorffit	NiAsS	5.6888(9)	184.10(5)	5.98	100
Jolliffeit	NiAsSe	5.8469(9)	199.88(5)	7.06	100
Ullmannit	NiSbS	5.9341(7)	208.96(5)	-	100
-	NiSbSe	6.0868(6)	225.51(7)	7.64	100
-	PdAsS	5.9507(7)	210.72(4)	6.73	100
-	PdAsSe	6.0948(5)	226.40(4)	7.64	100
Milotait	PdSbSe	6.3181(5)	252.20(5)	8.09	147
Milotait	PdSbSe	6.3240(6)	252.92(5)	8.07	100
Testibiopalladit	PdSbTe	6.5362(6)	279.24(5)	8.46	100
Michenerit	PdBiTe	6.643 (1)	293.02(-)	9.84	148
-	PtSbS	6.1702(7)	234.91(8)	9.865	*

Im Folgenden wird die Kristallstruktur von PtSbS anhand von Koordinationspolyedern und deren Verknüpfung, sowie mit Hilfe der Verwandtschaft des Ullmannit zum Pyrit, erklärt. Außerdem soll das zweidimensionale Projektionsschema auf PtSbS angewendet werden. In **Abbildung 69** ist die kubische Elementarzelle von PtSbS mit einem eckenverknüpften Oktaederpaar schematisch dargestellt.

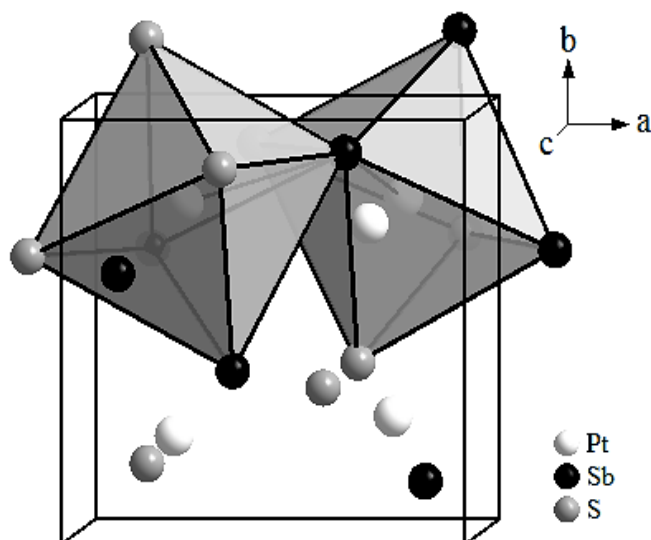


Abbildung 69: Schematische Darstellung der Elementarzelle von PtSbS mit angedeuteter Eckenverknüpfung der Koordinationspolyeder um Pt.

Der Ullmannit Strukturtyp, in dem PtSbS kristallisiert, lässt sich als geordnete ternäre Variante von Pyrit ($c\text{-FeS}_2$) beschreiben. Die homoatomaren $[\text{S}_2]^{2-}$ Hanteln werden systematisch unter Symmetrierniedrigung von Antimon und Schwefel besetzt (siehe **Abbildung 70**).

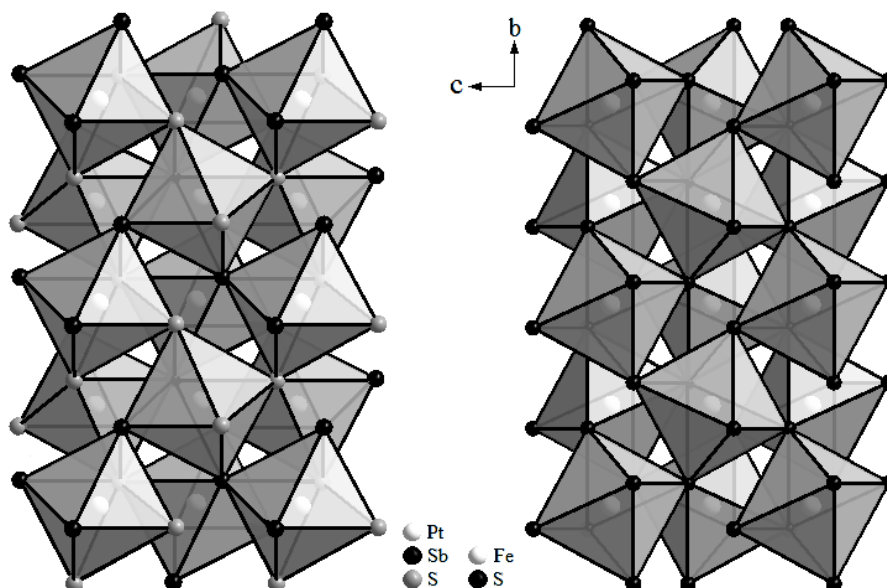


Abbildung 70: Vergleich der dreidimensionalen Netzwerke aus eckenverknüpften Oktaedern von PtSbS (links) im Ullmannit Strukturtyp und Pyrit (rechts).

Alle Platin Atome sind in PtSbS oktaedrisch von jeweils drei Antimon und Schwefel Atomen, die je eine Fläche des Oktaeders einnehmen, umgeben. Jede Ecke der Oktaeder wird mit zwei weiteren Oktaedern mittels Eckenverknüpfung zu einem dreidimensionalen Netzwerk verbunden. Daraus resultiert, dass jedes Anion Teil von drei verschiedenen Oktaedern ist. Sowohl Schwefel, als auch Antimon sind tetraedrisch von drei Platin und einem Anion der

anderen Atomsorte koordiniert. Analog zu PtInTe kann der Koordinationspolyeder um die so entstehenden Anionen Hanteln als zwei sich durchdringende Tetraeder oder schwach verzerrter [Pt₆]-Oktaeder beschrieben werden. Die Koordination um Pt und die heteroatomare Hantel ist in **Abbildung 71** schematisch dargestellt.

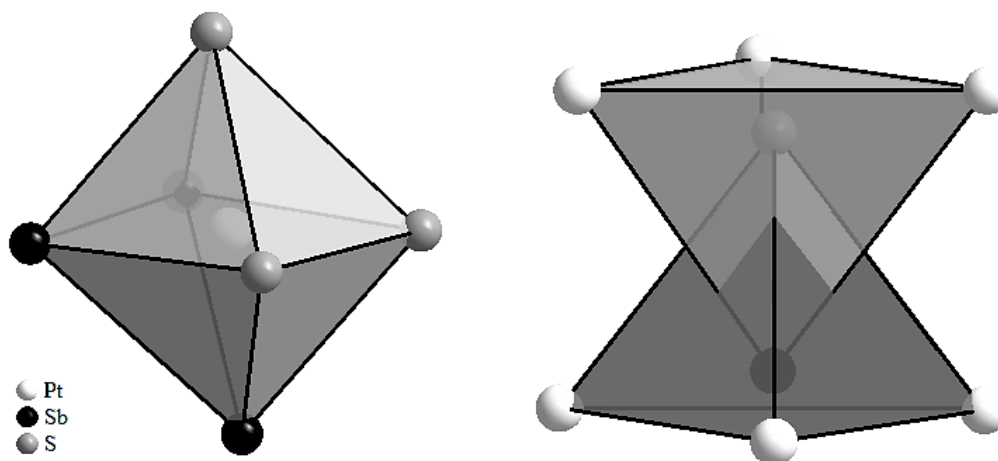


Abbildung 71: Koordinationspolyeder um Pt und heteroatomare Hanteln in PtSbS.

Im Gegensatz zu PtInTe sind die Koordinationspolyeder in PtSbS entsprechend der höheren Symmetrie der Elementarzelle weniger verzerrt. Die wichtigsten interatomaren Abstände (d [Å]) der ersten Koordinationssphäre sind in **Tabelle 21** aufgelistet. Demnach ist jedes Pt Atom von drei Sb Atomen im Abstand von je 2.613 Å und drei S Atome im Abstand von 2.539 Å umgeben.

Tabelle 21: Wichtige interatomare Abstände in PtSbS.

Atom 1	Atom 2	d [Å]	d [Å] HULLIGER ⁹³
Pt	S	2.5390 (2)	2.472
	Sb	2.6135 (3)	2.666
	Pt	4.2918 (2)	4.240
S	Sb	2.4930 (2)	2.626

Die experimentell aus Einkristalldaten bestimmten Atomabstände weichen deutlich von den von HULLIGER aus Pulverdiffraktometriedaten gewonnen Werten (entnommen aus PCD) ab, was darauf zurückzuführen ist, dass Hulliger die Lageparameter nur abschätzen aber noch nicht aus Pulvern (z.B. mittels Rietfeldverfeinerung) bestimmen konnte. Im Vergleich mit publizierten Distanzen ist der Pt-S Abstand (2.539 Å) innerhalb der oktaedrischen Koordination länger als beispielsweise in den [PtS₆] Oktaedern des binären PtS₂ (2.421 Å) bzw. des ternären Pt₂TlS₃ (2.387 Å).¹⁴⁹⁻¹⁵⁰ Im Gegensatz dazu sind die Pt-Sb Abstände etwas kürzer als in

vergleichbarer Koordination in PtSb_2 (2.676 Å) oder dem vierfach überkappt prismatisch umgebenen Pt im ternären MnPtSb (2.685 Å).¹⁵¹⁻¹⁵² Der Sb-S Abstand der heteroatomaren Hanteln innerhalb der leicht verzerrten Pt_6 Oktaeder ist mit 2.493 Å kürzer als in ähnlicher Umgebung in Ullmannit NiSbS (2.562 Å), Paracostibit CoSbS (2.571 Å) oder Gudmundit FeSbS (2.612 Å), welcher in der Arsenopyrit Struktur kristallisiert.^{100, 153-154} Der Pt-Pt Abstand ist mit 4.291 Å deutlich länger als der in elementaren Platin bestimmte Bindungsabstand von 2.774 Å, woraus resultiert, dass eine kovalente M-M Bindung in PtSbS sicher ausgeschlossen werden kann.¹⁵⁵ In **Tabelle 22** sind die M-M Atomabstände ($d_{\text{M-M}}$) für Verbindungen mit Ullmannit Struktur im Vergleich zu PtSbS aufgelistet.

Tabelle 22: M-M Distanzen in Verbindungen mit Ullmannit Struktur.

Verbindung	$d_{\text{M-M}}$ [Å]	Referenz	Verbindung	$d_{\text{M-M}}$ [Å]	Referenz
NiPS	3.9164 (16)	100	PdAsSe	4.2581 (4)	100
NiAsS	3.9783 (17)	100	PdSbSe	4.4331 (5)	147
NiAsSe	4.1336 (66)	100	PdSbSe	4.4380 (5)	100
NiSbS	4.0477 (5)	100	PdSbTe	4.6036 (9)	100
NiSbSe	4.1974 (60)	100	PdBiTe	4.6522 (47)	148
PdAsS	4.2053 (9)	100	PtSbS	4.2918 (2)	*

Die M-M Abstände in Verbindungen mit Ullmannit Struktur sind für eine kovalente Bindung zu lang, was auf ausschließlich eckenverknüpfte Anion Oktaeder zurückzuführen ist. In Verbindungen mit Paracostibit Struktur hingegen werden die Übergangsmetallatome durch Kantenverknüpfung in räumliche Nähe zueinander gebracht und im Fall von 19-Valenzelektronen Verbindungen kovalent miteinander verbunden.

3.4.6 Theoretische Berechnungen zu PtSbS und PtSbSe

PtSbS

In diesem Abschnitt werden die experimentell bestimmten Werte mit theoretisch berechneten Daten verglichen, um wieder Aussagen zur relativen Stabilität der Struktur zu erhalten. Dazu wurden verschiedene Strukturen von PtSbS mit CRYSTAL14 modelliert und hinsichtlich ihrer Stabilität untersucht. Außerdem wurden DFT Rechnungen basierend auf dem empirisch bestimmten Ullmannit Strukturtyp durchgeführt. Dabei wurden Gitterparameter, Atompositionen, interatomare Abstände und elektronische Struktur berechnet. Für Platin wurde ein „effective core“ Pseudopotential-Basissatz und für Antimon bzw. Schwefel ein „full electron“ Basissatz (siehe **Tabelle 53-55** im **Anhang A.2.3**) verwendet.¹⁵⁶⁻¹⁵⁹ Während der Stabilitätsuntersuchungen wurden Strukturen (u.a. die wichtigsten ternären Vertreter der Pyrit

und Markasit Familie) mit den Raumgruppen (RG) 14, 19, 29, 31, 61, 146 und 198 modelliert und miteinander verglichen. **Abbildung 72** zeigt die Ergebnisse der Stabilitätsuntersuchungen mit dem Funktional HSE06 in EoS (Energie-Volumen Diagramm) Darstellung, normiert auf $Z = 1$ und im Vergleich zum experimentell gefundenen Volumen (V_{exp}). Bei den Berechnungen mit den anderen Funktionalen (LDA und GGA) traten bei einigen Strukturtypen Probleme auf, weshalb die E-V Diagramme nicht in Abbildungen dargestellt werden.

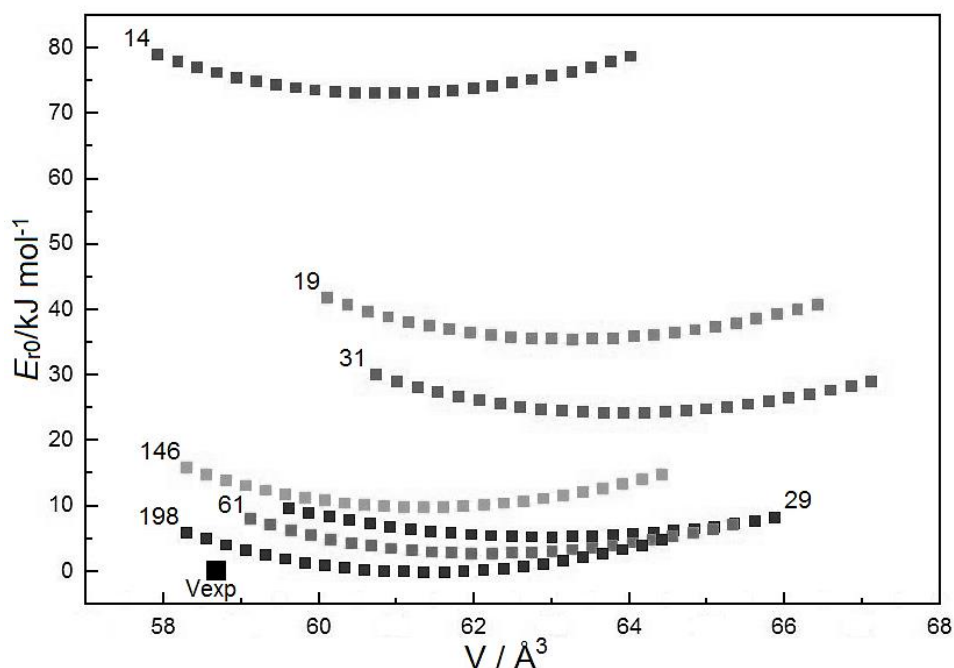


Abbildung 72: Mit HSE berechnete EoS von PtSbS. Das Volumen der Elementarzellen ist auf $Z = 1$ normiert (Eigene Darstellung nach KLOPFER).¹⁶⁰

Die Berechnungen mit HSE ergeben, dass der NiSbS-Strukturtyp mit der Raumgruppe 198 gegenüber den anderen untersuchten Strukturtypen auf der Energie-Hyperfläche als energetisch bevorzugt vorhergesagt wird. Mit einem Zellvolumen von 245.38 \AA^3 wird der experimentell gefundene Wert (234.91 \AA^3) überschätzt, was wieder auf die vernachlässigte Dispersion zurückgeführt werden kann. Der empirisch ermittelte Strukturtyp mit der Raumgruppe 198 konnte mit allen drei Funktionalen berechnet und zu der energetisch bevorzugten Variante bestimmt werden, wobei die Vorhersage mit dem LDA-Funktional (das bekannter Weise Bindungsabstände eher unterschätzt) am besten mit den experimentellen Werten übereinstimmt. Aufgrund dieser Ergebnisse werden im Anschluss an die Stabilitätsuntersuchungen wichtige Daten der Struktur mit Raumgruppe 198 mit den experimentellen Werten verglichen. Dazu sind die mit den drei Funktionalen LDA, GGA und HSE06 berechneten Werte für Gitterparameter, Zellvolumina und Dichten des Strukturmodells mit RG198 im Vergleich zu den empirischen Werten in **Tabelle 23** aufgelistet.

Tabelle 23: Berechnete Gitterparameter, Zellvolumina und Dichten im Vergleich zu den experimentell bestimmten Werten von PtSbS.

	LDA	GGA	HSE06	Exp.
a [Å]	6.1929	6.3169	6.2605	6.1702(7)
V [Å ³]	237.51	252.07	245.38	234.91(8)
ρ [g/cm ³]	9.728	9.166	9.415	9.865

Vorhersagen mit den Funktionalen HSE06 und GGA überschätzen die Gitterparameter und das Zellvolumen deutlich, wohingegen LDA eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Werten liefert. In **Tabelle 24** sind die erhaltenen optimierten Atompositionen aus den Rechnungen mit den unterschiedlichen Funktionalen dargestellt.

Tabelle 24: Durch DFT Rechnungen optimierte Lageparameter für PtSbS.

	x	y	z
<u>LDA</u>			
Pt	0.00853	x	x
Sb	0.37529	x	x
S	0.61220	x	x
<u>GGA</u>			
Pt	0.00494	x	x
Sb	0.37872	x	x
S	0.61266	x	x
<u>HSE06</u>			
Pt	0.00558	x	x
Sb	0.37857	x	x
S	0.61091	x	x

Die berechneten atomaren Abstände können in **Tabelle 25** mit den experimentell bestimmten verglichen werden.

Tabelle 25: Berechnete interatomare Abstände im Vergleich zu den Werten aus der Einkristallstrukturanalyse von PtSbS.

Atom 1	Atom 2	Exp. [Å]	LDA [Å]	GGA [Å]	HSE06 [Å]
Pt	S	2.5390 (2)	2.5472	2.6172	2.5945
	Sb	2.6135 (3)	2.6170	2.6551	2.6349
	Pt	4.2918 (2)	4.3063	4.4232	4.3783
S	Sb	2.4930 (2)	2.5411	2.5596	2.5193

Die mit LDA berechneten Werte zeigen vor allem für die Pt-Sb und Pt-S Atomabstände die größte Übereinstimmung mit den empirisch ermittelten Abständen, wobei diese leicht überschätzt werden.

Die elektronische Struktur bzw. das **Bändermodell** (skalar-relativistisch) wurden mit Hilfe von FPLO innerhalb des Programms CRYSTAL14 berechnet und visualisiert (siehe **Abbildung 73**).⁷⁸

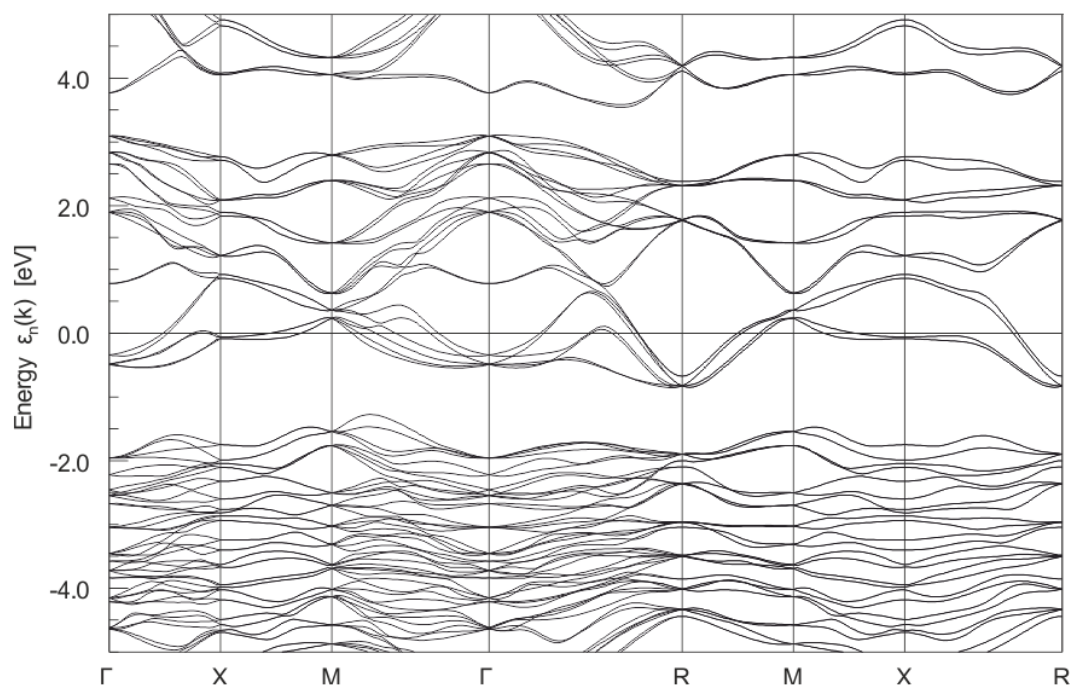


Abbildung 73: Skalar-relativistische Darstellung der Bandstruktur von PtSbS (i. Z. von KLOPPER erstellt).¹⁶⁰

Die Fermienergie wird an mehreren Stellen von Bändern geschnitten, was auf metallisches Verhalten schließen lässt. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die theoretischen Rechnungen (vor allem mit dem Funktional LDA) das durch Einkristallstrukturanalyse vorgeschlagene Strukturmodell für PtSbS inklusive Raumgruppe, Gitterparametern, Atompositionen und interatomaren Abständen unterstützen und bestätigen.

PtSbSe

In diesem Abschnitt werden die experimentell bestimmten Werte mit theoretisch berechneten Daten verglichen und vervollständigt. Dazu wurden verschiedene Strukturen von PtSbSe mit CRYSTAL14 modelliert und hinsichtlich ihrer Stabilität untersucht. Außerdem wurden DFT Rechnungen basierend auf dem Ullmannit Strukturtyp durchgeführt. Dabei wurden Gitterparameter, Zellvolumina und elektronische Struktur berechnet. Für Platin wurde ein „effective core“ Pseudopotential-Basissatz und für Antimon bzw. Selen ein „full electron“ Basissatz (siehe **Tabelle 55, 54 und 56** im **Anhang A.2.3**) verwendet.^{156-158, 161} Während der Stabilitätsuntersuchungen wurden Strukturen (u.a. die wichtigsten ternären Vertreter der Pyrit

und Markasit Familie) mit den Raumgruppen (RG) 14, 19, 29, 31, 61 (Aufstellung *a* und *b*), 146 und 198 modelliert und miteinander verglichen. Die zusammengefassten Ergebnisse der Stabilitätsuntersuchungen mit den Funktionalen LDA (**Abbildung 74**), HSE06 (**Abbildung 75**), GGA (**Abbildung 76**) und B3LYP (**Abbildung 77**) sind im Folgenden, in EoS (Energie gegen Volumen) Diagrammen, normiert auf $Z = 1$ und im Vergleich zum experimentell gefundenen Volumen (V_{exp}), schematisch dargestellt.

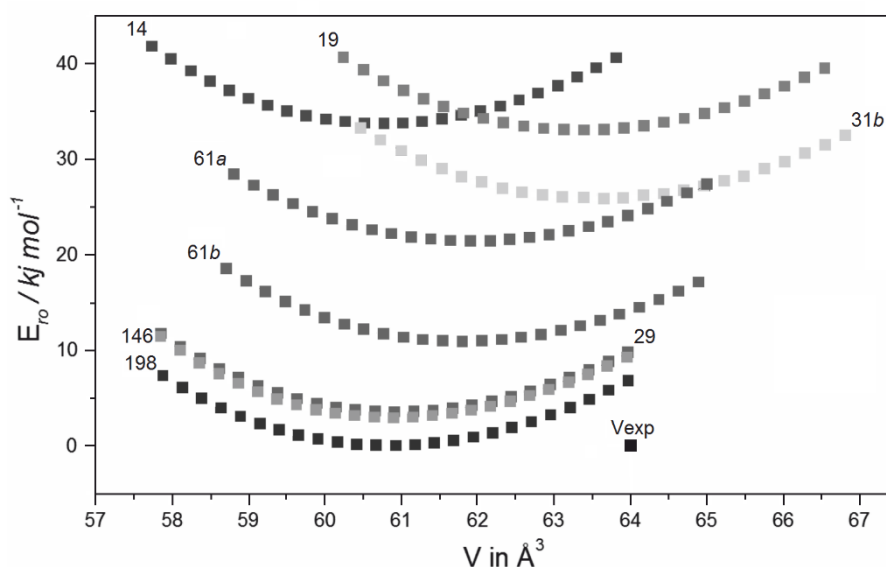


Abbildung 74: Mit LDA berechnete EoS von PtSbSe. Das Volumen der Elementarzellen ist auf $Z = 1$ normiert (Eigene Darstellung nach KLOPFER).¹⁶⁰

Die mit LDA berechneten Energien zeigen, dass die NiSbS-Struktur der Raumgruppe 198 gegenüber den anderen Strukturtypen energetisch bevorzugt wird. Für $Z = 4$ wird das empirisch bestimmte Zellvolumen von 256.00 (1) \AA^3 mit 243.72 \AA^3 deutlich unterschätzt.

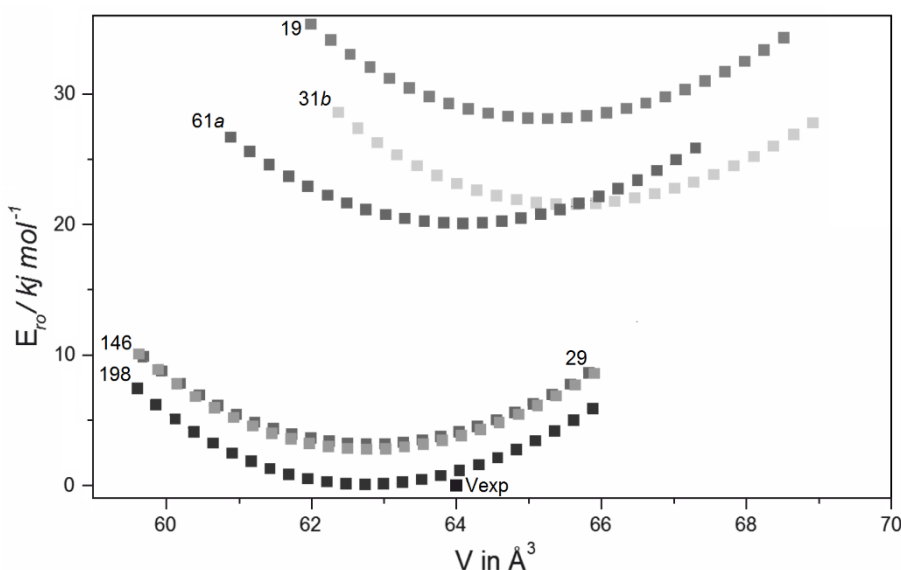


Abbildung 75: Mit HSE06 berechnete EoS von PtSbSe. Das Volumen der Elementarzellen ist auf $Z = 1$ normiert (Eigene Darstellung nach KLOPFER).¹⁶⁰

Auch die mit HSE06 berechneten Energien zeigen, dass die NiSbS-Struktur der Raumgruppe 198 gegenüber den anderen Strukturtypen energetisch bevorzugt ist. Für vier Formeleinheiten pro Elementarzelle wird das empirisch bestimmte Zellvolumen von 256.00 (1) Å³ mit 251.00 Å³ nur leicht unterschätzt.

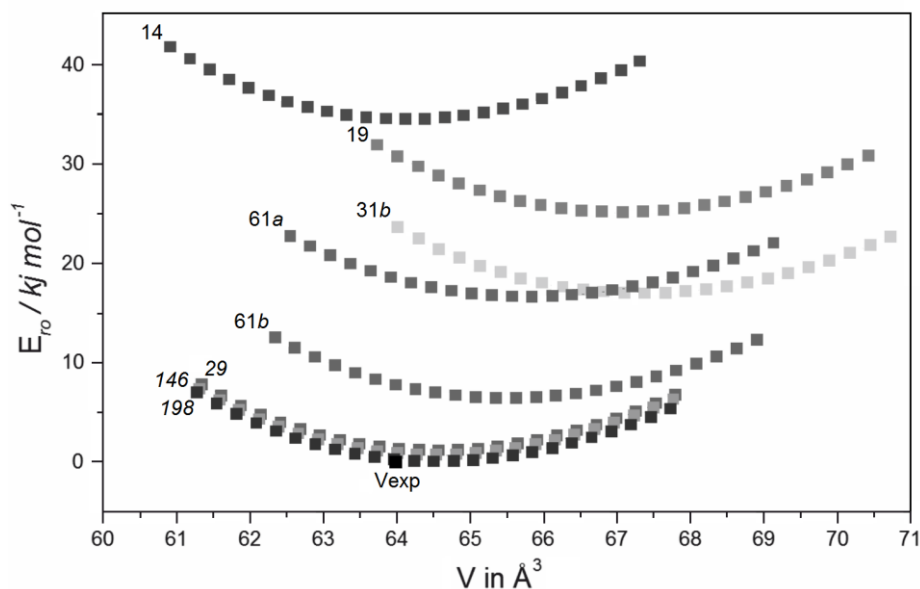


Abbildung 76: Mit GGA berechnete EoS von PtSbSe. Das Volumen der Elementarzellen ist auf $Z = 1$ normiert (Eigene Darstellung nach KLOPFER).¹⁶⁰

Mit dem Funktional GGA liegen die drei Strukturvarianten mit den Raumgruppen 29, 146 und 198 energetisch sehr nahe beieinander, wobei wiederum der NiSbS-Strukturtyp als stabilster vorhergesagt wird. Das experimentell ermittelte Zellvolumen von 256.00 (1) Å³ wird mit 258.04 Å³ marginal überschätzt.

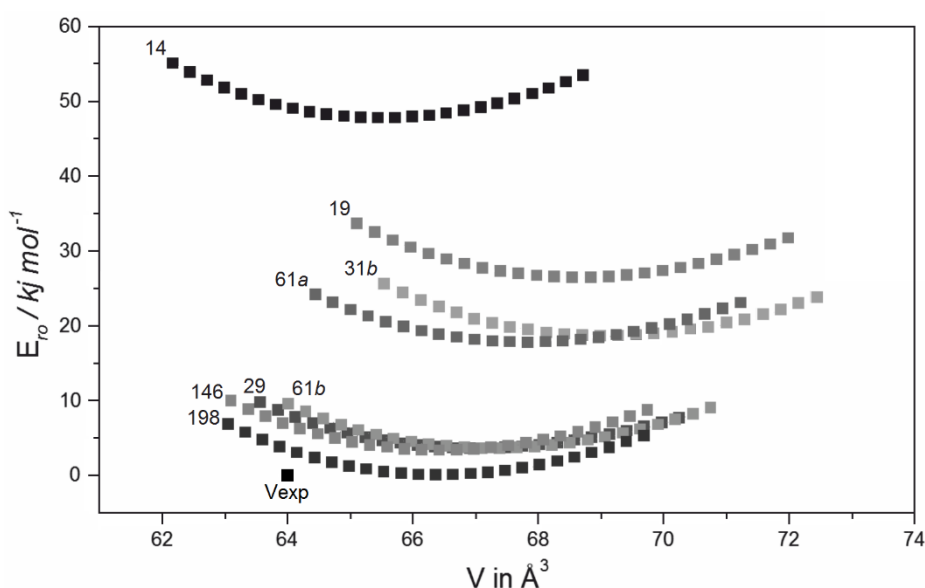


Abbildung 77: Mit B3LYP berechnete EoS von PtSbSe. Das Volumen der Elementarzellen ist auf $Z = 1$ normiert (Eigene Darstellung nach KLOPFER).¹⁶⁰

Auch die mit B3LYP berechneten Energien zeigen, dass die NiSbS-Struktur der Raumgruppe 198 gegenüber den anderen Strukturtypen als energetisch bevorzugt vorhergesagt wird. Für vier Formeleinheiten pro Elementarzelle wird das empirisch bestimmte Zellvolumen von 256.00 (1) Å³ mit 265.49 Å³ deutlich überschätzt, was wieder auf die vernachlässigte Dispersion zurückgeführt werden kann. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass der NiSbS-Strukturtyp mit allen Funktionalen die energetisch günstigste Ordnungsvariante darstellt, wobei GGA das aus Pulverdaten ermittelte Zellvolumen am besten abschätzt. Damit bestätigen die Modellierungen, dass der NiSbS-Typ unter den verglichenen Typen anderer Hantelanordnungen für PtSbSe und PtSbS die stabilste Strukturvariante darstellt. Aufgrund dieser Ergebnisse wurden im Anschluss an die Stabilitätsuntersuchungen berechnete Daten des Strukturtyps mit der Raumgruppe 198 mit den experimentellen Werten verglichen. Dazu sind die mit den vier Funktionalen LDA, HSE06, GGA und B3LYP berechneten Werte für Gitterparameter, Zellvolumina und Dichten des Modells mit der Raumgruppe *P*2₁3 im Vergleich zu den empirischen Werten in **Tabelle 26** aufgelistet.

Tabelle 26: Berechnete Gitterparameter, Zellvolumina und Dichten im Vergleich zu den experimentell bestimmten Werten von PtSbSe.

	LDA	HSE06	GGA	B3LYP	Exp.
<i>a</i> [Å]	6.2464	6.3080	6.3664	6.4271	6.3496 (2)
<i>V</i> [Å ³]	243.72	251.00	258.04	265.49	256.00 (1)
<i>ρ</i> [g/cm ³]	10.78	10.47	10.18	9.90	10.26

Die mit dem Funktional GGA berechneten Werte zeigen die größte Übereinstimmung mit den aus Pulverdiffraktometriedaten bestimmten Daten, welche minimal überschätzt werden. Die mit den Funktionalen berechneten optimierten Atompositionen sind in **Tabelle 27** aufgeführt.

Tabelle 27: Durch DFT Rechnungen optimierte Lageparameter für PtSbSe.

	x	y	z		x	y	z
<u>LDA</u>				<u>HSE06</u>			
Pt	0.00681	x	x	Pt	0.00498	x	x
Sb	0.37132	x	x	Sb	0.37313	x	x
Se	0.61647	x	x	Se	0.61451	x	x
<u>GGA</u>				<u>B3LYP</u>			
Pt	0.00399	x	x	Pt	0.00111	x	x
Sb	0.37403	x	x	Sb	0.37681	x	x
Se	0.61668	x	x	Se	0.61486	x	x

Die berechneten atomaren Abstände für PtSbSe sind in **Tabelle 28** aufgelistet.

Tabelle 28: Berechnete interatomare Abstände von PtSbSe.

Atom 1	Atom 2	LDA [\AA]	HSE06 [\AA]	GGA [\AA]	B3LYP	HULLIGER ⁹³
Pt	Se	2.5689	2.6090	2.6338	2.6799	2.7079
	Sb	2.6220	2.6404	2.6608	2.6747	2.5983
	Pt	4.3580	4.4167	4.4662	4.5346	4.3892
Se	Sb	2.6522	2.6372	2.6756	2.6499	2.4669

Die atomaren Abstände weichen deutlich von den aus Pulverdiffraktometriedaten publizierten Distanzen von HULLIGER ab, was auf die experimentell ungenau bestimmten Gitterparameter zurückzuführen ist. Die berechneten Abstände sollten daher in einer zukünftigen Arbeit vorzugsweise mit Daten einer Einkristallstrukturanalyse oder Rietveldverfeinerung verglichen werden.

Die elektronische Struktur bzw. das Bändermodell (skalar-relativistisch) wurden mit Hilfe von FPLO innerhalb des Programms CRYSTAL14 berechnet und visualisiert (siehe **Abbildung 78**).⁷⁸

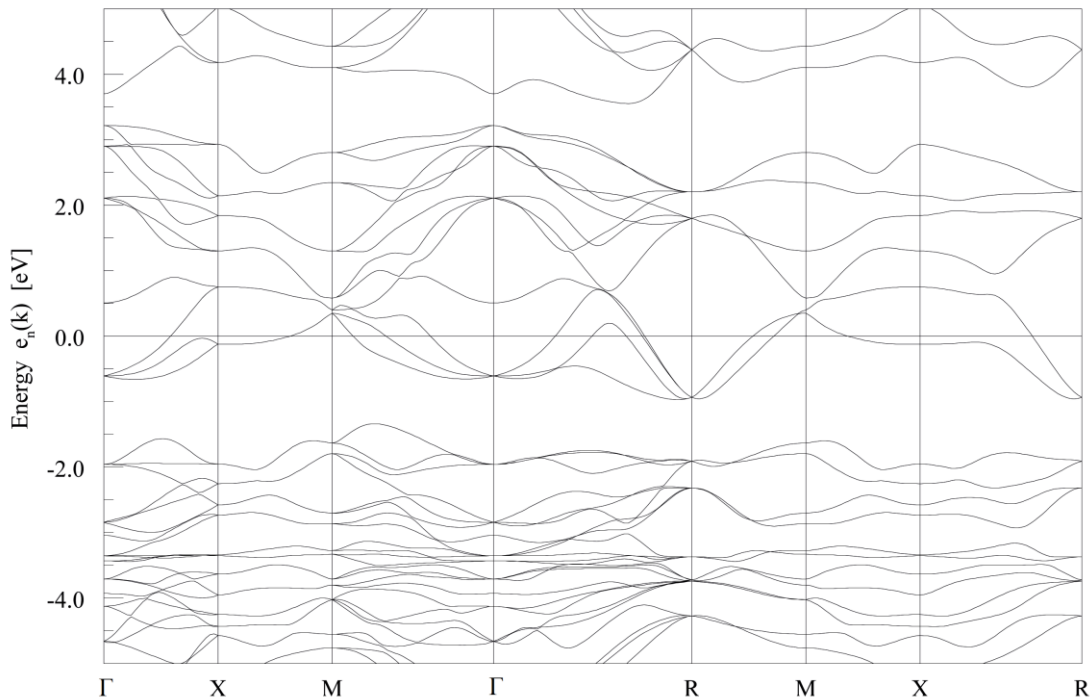


Abbildung 78: Skalar-relativistische Darstellung der Bandstruktur von PtSbSe (i. Z. von KLOPFER erstellt).¹⁶⁰

Die Bandstruktur von PtSbSe zeigt große Ähnlichkeit zu der des isoelektronischen PtSbS. Analog dazu wird die Fermienergie an mehreren Stellen von Bändern geschnitten, was auf metallisches Verhalten schließen lässt.

3.4.7 Magnetische Messungen an PtSbS und PtSbSe

Für die magnetischen Messungen wurde ein MPMS-XL5 SQUID der Firma QUANTUM DESIGN benutzt. Zur Bestimmung der Magnetisierung wurden feldabhängige Messungen durchgeführt, deren Ergebnisse in **Abbildung 79** und **Abbildung 80** dargestellt sind. Für PtSbS und PtSbSe werden lineare Funktionen mit negativer Steigung und negativen Werten erhalten, was auf starken Diamagnetismus schließen lässt.

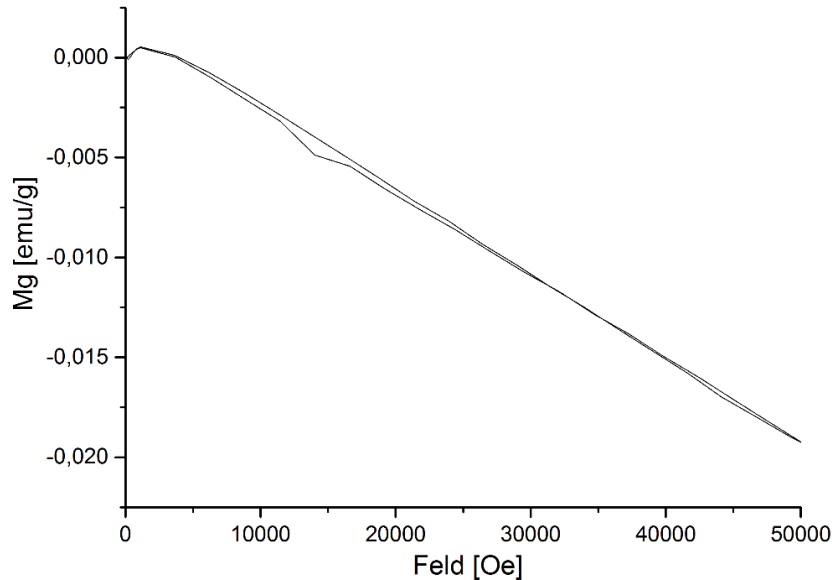


Abbildung 79: Feldabhängige Messung der magnetischen Eigenschaften von PtSbS.

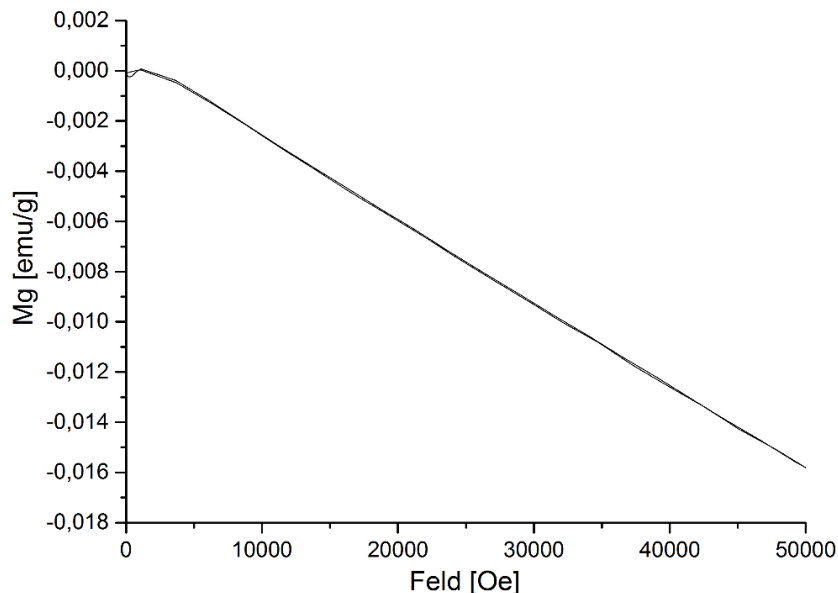


Abbildung 80: Feldabhängige Messung der magnetischen Eigenschaften von PtSbSe.

Analog zu PtInTe können bei geringen Feldstärken nahe Null kleine Abweichungen von der Linearität und schwach positive Werte erkannt werden. Aufgrund elektronischer Überlegungen muss für PtSbS und PtSbSe mit 21 Valenzelektronen und ohne Pt-Pt-Bindung mindestens ein

Elektron pro Formeleinheit und $[\text{PtSb}_3\text{S}(\text{e})_3]$ -Oktaeder ungepaart sein. Analog zu isoelektronischen Verbindungen wie NiSbS und NiAsSe ist davon auszugehen, dass die zusätzlichen Elektronen im Leitungsband delokalisiert sind und nur schwachen Pauli-Paramagnetismus verursachen.¹⁶² Wegen der schweren Elemente in den beiden Verbindungen ist weiterhin auf starken Diamagnetismus zu schließen, der offensichtlich in den Messungen den schwachen Paramagnetismus überdeckt. Temperaturabhängige Messungen konnten wegen eines schwerwiegenden Gerätedefekts nicht ausgewertet werden. Neue Messungen wie auch Leitfähigkeits-Messungen werden zusammen mit Kristallisationsversuchen in einer eigenständigen Folge-Arbeit durchgeführt.

3.4.8 Rasterelektronenmikroskopie und EDX Messungen an PtSbS und PtSbSe

Für die Phasenanalyse und zur Untersuchung der Morphologie wurde ein Rasterelektronenmikroskop JCM-6000 NEO ScopTM (JEOL) mit integrierter EDX-Einheit JED-2200 (JEOL) eingesetzt. In **Abbildung 81** sind REM Aufnahmen (inkl. Vergrößerung und Skala) von PtSbS und PtSbSe dargestellt.

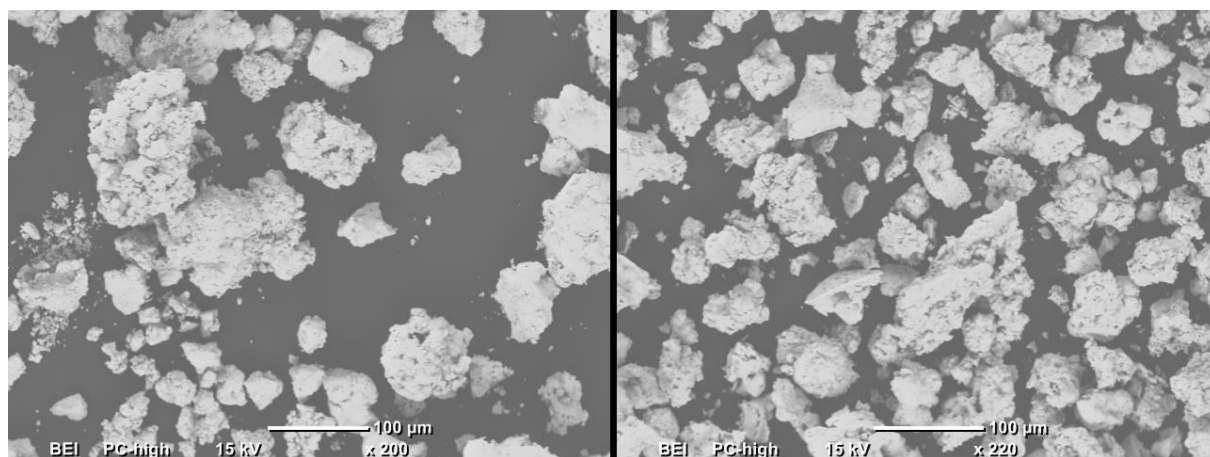


Abbildung 81: REM Aufnahmen von PtSbS (links) und PtSbSe (rechts).

Die pulverförmigen Proben von PtSbS und PtSbSe bestehen zum Großteil aus unregelmäßig geformten Teilchen. Außerdem können kaum bzw. keine unterschiedlichen Graustufen erkannt werden, was die Ergebnisse der Pulverdiffraktometrie bestätigen. In **Tabelle 29** und **Tabelle 30** sind die Ergebnisse der EDX Messung an drei verschiedenen Punkten im Vergleich zu den idealen Werten für die formale Zusammensetzung PtSbS bzw. PtSbSe aufgelistet.

Tabelle 29: Ergebnisse der EDX-Messung an einer Pulverförmigen Probe von PtSbS.

Element	Massen-%	Massen-% ideal	Atom-%	Atom-% ideal
Pt	56.62	55.91	33.17	33.33
Sb	33.45	34.89	31.41	33.33
S	9.94	9.19	35.42	33.33
Pt	56.35	55.91	33.53	33.33
Sb	34.34	34.89	32.74	33.33
S	9.31	9.19	33.72	33.33
Pt	56.25	55.91	33.19	33.33
Sb	34.12	34.89	32.26	33.33
S	9.62	9.19	34.55	33.33

Die experimentell bestimmten Massen- und Atomanteile stimmen gut mit den idealen Werten für PtSbS und PtSbSe überein und liegen innerhalb der für EDX-Messungen akzeptablen Abweichung. Diese können vor allem auf die punktuelle Messmethode und den damit einhergehenden Problemen mit pulverförmigen Proben zurückgeführt werden. Für PtSbS kann damit die Zusammensetzung aus der Einkristallstrukturanalyse bestätigt werden, wobei eine geringe Phasenbreite nicht ausgeschlossen werden darf. Analog dazu ist für PtSbSe eine Atomverhältnis von 1:1:1 sehr wahrscheinlich.

Tabelle 30: Ergebnisse der EDX-Messung an einer Pulverförmigen Probe von PtSbSe.

Element	Massen-%	Massen-% ideal	Atom-%	Atom-% ideal
Pt	50.14	49.28	34.32	33.33
Sb	31.33	30.76	34.36	33.33
Se	18.52	19.94	31.32	33.33
Pt	50.11	49.28	33.84	33.33
Sb	29.15	30.76	31.54	33.33
Se	20.75	19.94	34.62	33.33
Pt	50.00	49.28	34.06	33.33
Sb	30.81	30.76	33.63	33.33
Se	19.20	19.94	32.31	33.33

3.4.9 Anwendung des zweidimensionalen Projektionsschemas auf PtSbS

Die Ullmannit Struktur, in der PtSbS kristallisiert, kann als ternäre geordnete Variante von Pyrit beschrieben werden. Dabei wird die Schwefellage (Wyckoff 8c) im Pyrit unter Symmetrierniedrigung aufgespalten und systematisch von Antimon (Wyckoff 4a) und Schwefel (Wyckoff 4a) besetzt. Daraus resultieren heteroatomare Hanteln, deren relative Lage zueinander um Pt in **Abbildung 82** im Vergleich zu Pyrit dargestellt ist.

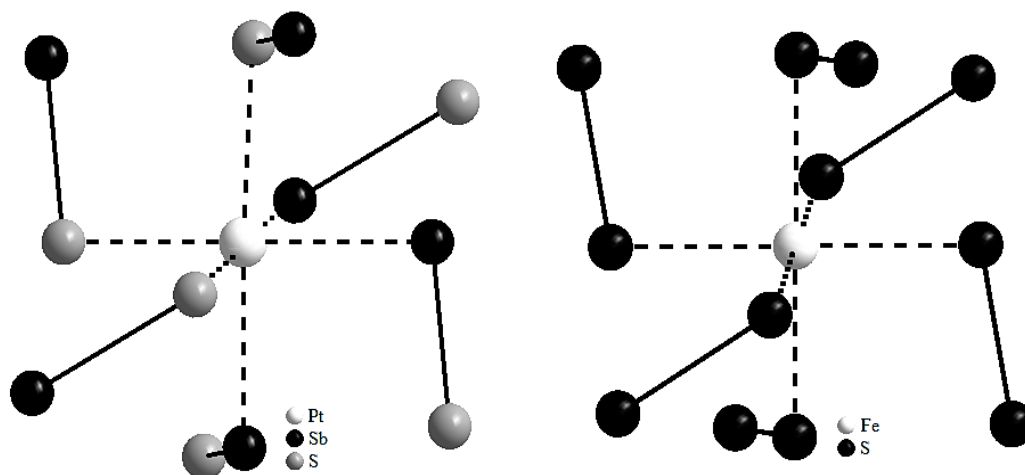


Abbildung 82: Relative Orientierung der heteroatomaren Hanteln in PtSbS (links) und Pyrit (rechts).

Aus der Abbildung ist die systematische Besetzung der homoatomaren Hanteln von Pyrit gut zu erkennen. Daraus lässt sich schließen, dass PtSbS analog zu Pyrit vier verschieden ausgerichtete Hanteln aufweist. Diese vier der maximal acht möglichen Vorzugsrichtungen sind in **Abbildung 83** anhand des zweidimensionalen Projektionsschemas und der Elementarzelle von PtSbS, inklusive eingezeichneter heteroatomaren Hanteln, gezeigt.

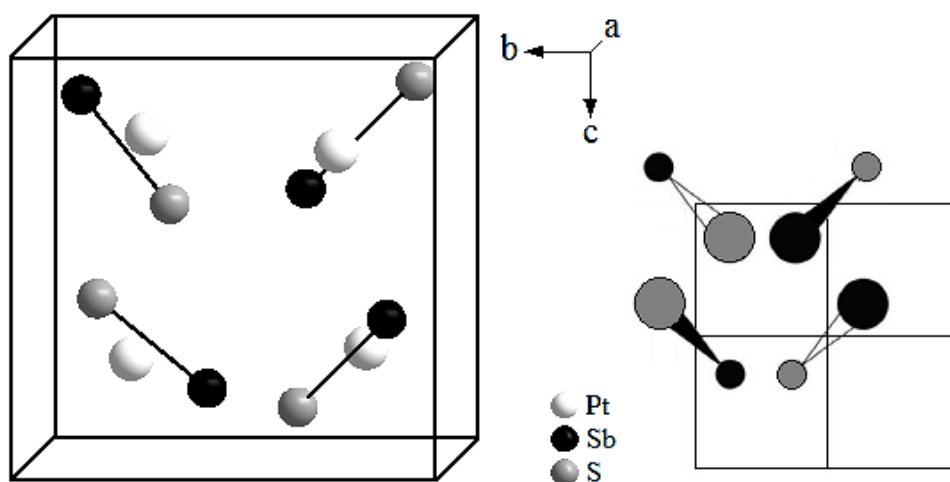


Abbildung 83: Elementarzelle und davon abgeleitetes zweidimensionales Projektionsschema von PtSbS.

Das Projektionsschema zeigt, dass die heteroatomaren Hanteln in vier Vorzugsrichtungen parallel zu den Raumdiagonalen angeordnet werden, wobei die Hanteln in eckenverknüpften $[Pt_6]$ -Oktaedern analog zu Pyrit durch Translation gleich orientiert sind.

3.5 Untersuchung des ternären Systems Ni-Ge-As

3.5.1 Einleitung

In diesem Abschnitt werden die Synthese und Strukturvorschläge innerhalb des ternären Systems Ni-Ge-As diskutiert. Eine exakte strukturelle Aufklärung mit Hilfe von Röntgenstrahlen ist in diesem Fall mit Problemen behaftet, da Röntgenstrahlen an der Elektronenhülle von Atomen gebeugt werden und infolgedessen im Periodensystem benachbarte Atome wie Ge ($Z = 32$) und As ($Z = 33$) nicht bzw. kaum unterschieden werden können. Deswegen werden zusätzlich theoretische Berechnungen im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie (DFT-Rechnungen) zur Strukturaufklärung, sowie Bestätigung und Vervollständigung der experimentell gefundenen Daten durchgeführt. Die bisher einzige veröffentlichte Verbindung dieses ternären Systems, der Skutterudit $\text{NiGe}_{0.725}\text{As}_{2.275}$ wurde 2002 von GRYTSIV et al. synthetisiert und charakterisiert.¹⁶³

3.5.2 Synthese

Ausgangspunkt für die systematische Untersuchung des ternären Systems Ni-Ge-As war die formale Zusammensetzung $\text{Ni}_3\text{Ge}_2\text{As}_2$. Dazu wurden die Elemente stöchiometrisch mit einer Genauigkeit von 0.1 mg abgewogen (siehe **Tabelle 59** im **Anhang A.3.1**), in einem Achatmörser gut vermischt und anschließend in einer Quarzglasampulle (Innendurchmesser 8 mm, Wandstärke 1 mm) unter Vakuum abgeschmolzen. Die Ampullen wurden anschließend aufrecht in einem Muffelofen platziert, innerhalb von 48 h auf 970 K erhitzt, bei dieser Temperatur für vier Tage belassen und anschließend, um die Kristallbildung zu unterstützen, innerhalb von 48 h auf Raumtemperatur abgekühlt. Es wurde ein silber grauer Schmelzregulus erhalten, der leicht mit einem Mörser zerstoßen werden konnte. Anschließend wurden geeignete Kristalle mit möglichst regelmäßiger Form für die Einkristallstrukturanalyse aus der Probe entnommen. In späteren Versuchen sollte die gefundene Phase aus der Einkristallstrukturanalyse phasenrein synthetisiert werden, indem die formalen Zusammensetzungen $\text{NiGe}_{1.5}\text{As}_{0.5}$, NiGeAs und $\text{NiGe}_{0.5}\text{As}_{1.5}$ mit analoger Reaktionsführung bei 920 K zur Reaktion gebracht wurden.

3.5.3 Einkristallstrukturanalyse

Für die Bestimmung der Kristallstruktur wurden unter einem Lichtmikroskop geeignete Kristalle des Ansatzes $\text{Ni}_3\text{Ge}_2\text{As}_2$ mit möglichst regelmäßiger Form mit Bienenwachs an Quarzglasfäden befestigt, welche wiederum mit Bienenwachs an Messingpins fixiert sind. Zur Qualitätskontrolle der Kristalle wurde ein IPDS II der Firma STOE verwendet. Die

3. PYRIT- UND MARKASIT-ARTIGE VERBINDUNGEN

anschließenden Intensitätsmessungen bei Raumtemperatur zur Bestimmung der Elementarzelle, sowie Datenreduktion und Indizierung wurden mit einem FR591 APEX II der Firma BRUKER durchgeführt. Des Weiteren wurden die erhaltenen Daten mit Hilfe der implementierten Software einer multiscan Absorptionskorrektur unterzogen. Die Strukturlösung wurde durch direkte Methoden von SHELXS-86 und die Strukturverfeinerung mit SHELXL des Programmpakets SHELX durchgeführt.³¹ In **Tabelle 31** sind die wichtigsten kristallographischen Daten und Parameter der Einkristallstrukturanalyse aufgelistet.

Tabelle 31: Relevante kristallographische Verfeinerungsdaten, sowie Messparameter für Ni-Ge-As.

Empirische Formel	NiAs ₂ (RG58)	NiGeAs (P1 _{homo})	NiGeAs (P1 _{hetero})	NiGeAs (RG31)
Diffraktometer	APEX II	APEX II	APEX II	APEX II
Temperatur [K]	298	298	298	298
Absorptionskorrektur	multiscan	multiscan	multiscan	multiscan
Raumgruppe	<i>Pnnm</i>	<i>P1</i>	<i>P1</i>	<i>Pmn</i> 2 ₁
Molmasse [g /mol]	208.55	206.22	206.22	206.22
<i>a</i> /Å	5.3073(2)	5.3073(2)	5.3073(2)	2.9674(2)
<i>b</i> /Å	5.9697(3)	5.9697(3)	5.9697(3)	5.3073(3)
<i>c</i> /Å	2.9674(1)	2.9674(1)	2.9674(1)	5.9697(1)
<i>V</i> /Å ³	94.016(7)	94.016(7)	94.016(7)	94.016(8)
Berechnete Dichte (g /cm ³)	7.367	7.285	7.285	7.285
<i>Z</i>	2	2	2	2
Detektorabstand [mm]	40	40	40	40
Belichtungszeit [sek]	3	3	3	3
ω -Bereich; Schrittweite [°]	0-180°/0.5	0-180°/0.5	0-180°/0.5	0-180°/0.5
Abs. Koeffizient [mm ⁻¹]	44.694	42.908	42.908	42.908
Θ -Bereich [°]	5.1- 34.9	3.4- 34.9	3.4- 34.9	3.8- 34.9
Bereich in hkl	±8, ±9, ±4	±8, ±9, ±4	±8, ±9, ±4	±4, ±8, ±9
Anzahl Reflexe	2921	3207	3207	3042
Parameter/Unabh. Reflexe	12/240	56/1573	56/1573	20/476
$F_o > 4\sigma(F_o^2)$	240	1428	1428	461
$R_{\text{int}}/R_{\sigma}$	0.0648/0.0298	0.0522/0.0699	0.0522/0.0699	0.0618/0.0403
Goodness-of-fit (F^2)	1.214	1.086	1.097	1.153
$R_1 (F_o > 4\sigma(F_o^2))$	0.0274	0.0344	0.0344	0.0275
R_1 (alle Reflexe)	0.0274	0.0368	0.0369	0.0281
wR_2 (alle Reflexe)	0.0681	0.0882	0.0874	0.0697
Gew. Faktoren (<i>a/b</i>)	0.0446/0.0670	0.0245/0.1263	0.0242/ 0.0630	0.0381/0.1106
Extinktionskoeffizient	0.149(15)	0.136(5)	0.137(5)	0.141(7)
Restelektronendichte [e ⁻ /Å ³]	-2.09/2.10	-1.83/1.76	-1.88/1.79	-2.20/2.04

Da Elemente die im Periodensystem in direkter Nachbarschaft zueinander stehen nur unzureichend mit Hilfe von Röntgenstrahlen unterschieden werden können, wurde die Struktur zunächst binär als ungeordnete Ordnungsvariante in der Raumgruppe *Pnnm* (58) mit der formalen Zusammensetzung NiAs₂ gelöst. Das Beugungsmuster zeigt eine orthorhombische

Zelle mit einer systematischen Auslöschung die einer primitiven Zentrierung entspricht. Der absorptionskorrigierte Datensatz kann in der Raumgruppe $Pnnm$ (58) mit zwei Formeleinheiten pro Zelle gelöst werden. Außerdem wurde der Datensatz zur Verfeinerung und Visualisierung von geordneten ternären Varianten in der Raumgruppe $P1$ gelöst, wobei die Besetzungen der Hantellagen in den verschiedenen Varianten so vertauscht wurden, dass homoatomare Hanteln ($P1_{\text{homo}}$) bzw. heteroatomare Hanteln ($P1_{\text{hetero}}$) in den Oktaedern liegen. Darüber hinaus konnte der Datensatz nach Transformation ebenfalls in Raumgruppe 31 als geordnete ternäre Variante mit anderer Aufstellung der Zelle gelöst werden. Die verfeinerten Gitterparameter und das Zellvolumen aus der Einkristallstrukturanalyse passen zu den Werten aus der Indizierung des Pulverdiffraktogramms (siehe **Tabelle 32**) und unterscheiden sich deutlich von den bereits bekannten binären Verbindungen NiAs_2 ($Pnnm$) und NiGe_2 ($Cmce$), was ein Indiz für die Existenz einer ternären Verbindung innerhalb des Systems Ni-Ge-As, die in einer Markasit-artigen Struktur kristallisiert, ist.

Tabelle 32: Vergleich der Gitterparameter von NiAs_2 und NiGe_2 mit den experimentell gefundenen Werten aus der Einkristallstrukturanalyse und Pulverdiffraktometrie.

	a [Å]	b [Å]	c [Å]	V [Å ³]
Einkristall (RG58)	5.3073(2)	5.9697(3)	2.9674(1)	94.01
Einkristall (RG31)	2.9674(2)	5.3073(3)	5.9697(1)	94.01
Pulver	5.9827 (14)	5.2944(13)	2.9890 (7)	94.68
NiAs_2 ¹⁶⁴	4.7582(7)	5.7949(8)	3.5440(4)	97.72
NiGe_2 ¹⁶⁵	10.830(5)	5.763(3)	5.762(3)	359.63

Die Verfeinerung der Strukturdaten konvergiert bei allen Strukturmodellen bei guten R_1 - und wR_2 -Werten, wobei keine nennenswerte Restelektronendichte zurückbleibt. Daraus ergeben sich für das Modell mit RG58 zwei kristallographisch unabhängige Lagen (Wyckoff $2d$ und $4g$), für die beiden in $P1$ sechs (Wyckoff $1a$) und für das Modell mit RG31 drei (Wyckoff $2a$). In **Tabelle 33** sind die verfeinerten Lageparameter und der isotrope Auslenkungsparameter (U_{eq}) für die unabhängigen Lagen der Modelle mit RG58 und RG31 aufgelistet.

Tabelle 33: Lageparameter und isotroper Auslenkungsparameter des Systems Ni-Ge-As.

RG58	Atom	Lage	x	y	z	U_{eq} [100 Å ²]
	Ni	$2d$	0.17925(6)	0.13446(5)	1/2	0.70(2)
	As	$4g$	1/2	0	0	0.60(2)
RG31	Atom	Lage	x	y	z	U_{eq} [100 Å ²]
	Ni	$2a$	0	0.25100(20)	0.07430(20)	0.63(1)
	Ge	$2a$	0	0.07031(10)	0.44036(5)	0.55(1)
	As	$2a$	0	0.42887(10)	0.70932(8)	0.77(1)

Die anisotropen Auslenkungsparameter (U_{xy} [100 \AA^2] mit $X, Y = 1, 2, 3$) werden in **Tabelle 34** aufgelistet.

Tabelle 34: Anisotrope Auslenkungsparameter des Systems Ni-Ge-As.

RG58	Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
	Ni	0.70(3)	0.44(3)	0.95(3)	0	0	0.05(1)
	As	0.61(3)	0.28(3)	0.90(3)	0	0	0.01(1)
RG31	Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
	Ni	0.93(1)	0.63(1)	0.34(1)	-0.01(1)	0	0
	Ge	0.74(2)	0.77(2)	0.16(2)	0.03(1)	0	0
	As	1.09(3)	0.55(2)	0.69(2)	0.06(1)	0	0

Die unauffälligen Auslenkungsparameter, geringe Restelektronendichte und guten R -Werte lassen auf akzeptable binäre bzw. ternäre Strukturmodelle schließen.

3.5.4 Pulverdiffraktometrie

Das experimentell bestimmte Pulverdiffraktogramm wird in diesem Abschnitt mit dem aus Einkristalldaten simulierten Reflexmuster verglichen. Dieses beruht aufgrund der genannten Problematik der Strukturlösung von Verbindungen mit benachbarten Atomen u.a. auf dem binären Strukturmodell der Raumgruppe 58. Die Positionen, Multiplizitäten und Intensitäten können dementsprechend (teilweise stark) von den empirischen Werten abweichen. Die bereits existierende binäre Phase NiAs_2 die mit den Gitterparametern $a = 4.7582(7) \text{ \AA}$, $b = 5.7949(8) \text{ \AA}$, $c = 3.5440(4) \text{ \AA}$ und $V = 97.72 \text{ \AA}^3$ in der Raumgruppe Pnm (58) mit Markasit Struktur kristallisiert, konnte aufgrund des deutlich abweichenden Reflexmusters (siehe **Abbildung 122** im **Anhang A.3.2**) und der unterschiedlichen Gitterparameter ausgeschlossen werden.¹⁶⁴ Zusätzlich dazu wurden mit den Programmen VASP, VESTA und ENDEAVOUR cif-files aus DFT Rechnungen zu MAX-Strukturtypen der Raumgruppen 10 (Strukturvariante mit homoatomaren Hanteln), 14, 19 (CoSbS-Variante mit abwechselnd vertauschten Hanteln), 31 und dem Modell „31 a “ (Aufstellung der Raumgruppe 31 in der die Gitterparameter b und c vertauscht sind) erstellt, welche mit WINXPOW in theoretische Reflexmuster umgewandelt werden konnten.^{26, 79-85} Diese simulierten Pulverdiffraktogramme beruhen auf der Annahme, dass Ge und As im Verhältnis 1:1 vorliegen und geordnete ternäre Varianten des aus der Einkristallstrukturanalyse gefundenen Aristotyps (RG58) bilden. Anschließend werden diese mit dem experimentellen Pulverdiffraktogramm verglichen, wobei auch hier Unterschiede in Position, Intensität und Multiplizität der Reflexe zu erwarten sind. Eine eindeutige bzw. vollständige Aufklärung der Zusammensetzung des experimentellen Pulverdiffraktogramms

konnte im Rahmen dieser Dissertation aufgrund der genannten Unterscheidungsproblematik von Ge und As nicht erarbeitet werden. Deswegen wird im Folgenden, zusätzlich zu den vergleichenden Darstellungen aus den VASP-Berechnungen, eine vorläufige Hypothese präsentiert, die in weiterführenden Arbeiten zu Verbindungen mit der Raumgruppe 31 und Costibit Struktur noch genauer untersucht werden muss. In **Abbildung 84** ist das experimentell bestimmte Pulverdiffraktogramm des Ansatzes $\text{Ni}_3\text{Ge}_2\text{As}_2$ im Vergleich mit dem aus Einkristalldaten simulierten Reflexmuster, dargestellt.

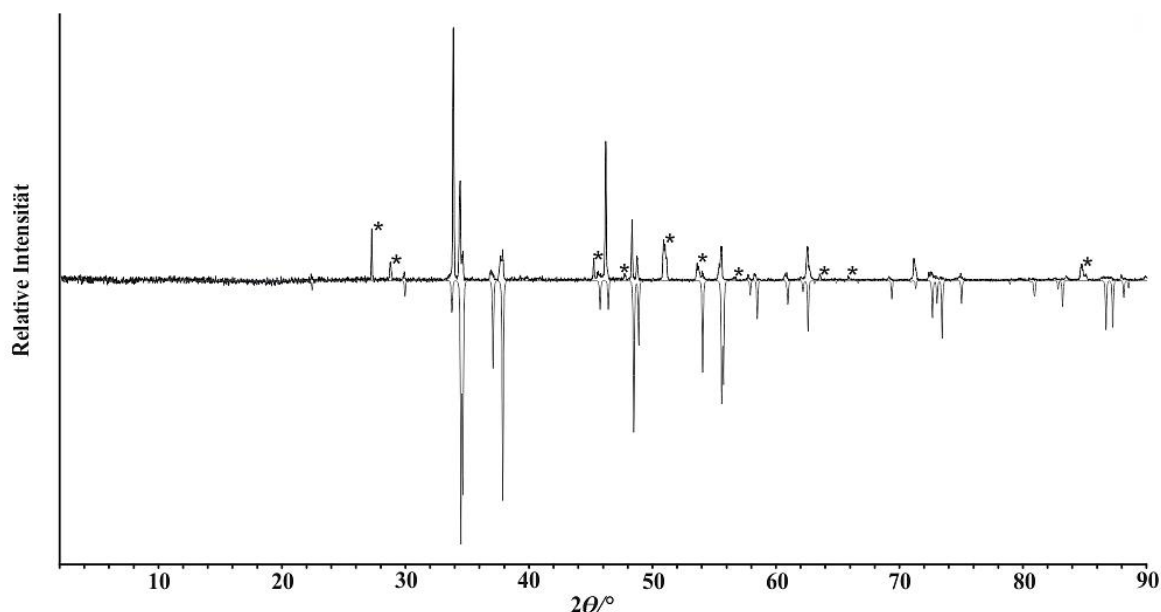


Abbildung 84: Vergleich des experimentell bestimmten Pulverdiffraktogramms (oben) mit dem aus Einkristalldaten simulierten Reflexmuster (unten). *Nebenphase

Aus dem Vergleich geht hervor, dass neben den Reflexen der untersuchten Verbindung einige Signale von Nebenphasen (mit * gekennzeichnet) mit relativ geringerer Intensität sichtbar sind, aber nicht sicher (mit Ausnahme von Ge) zugeordnet werden können. Das simulierte Reflexmuster kann eindeutig im experimentellen wiedergefunden werden, wobei allerdings einige Intensitäten teilweise stark abweichen und damit weitere Überlegungen nötig machen. Für die Hypothese wird in **Abbildung 85** das experimentelle Pulverdiffraktogramm mit dem Reflexmuster von NiAs (leicht modifizierte Gitterkonstanten) verglichen. Mit Hilfe des Reflexmusters von NiAs können Reflexe aus **Abbildung 84** die eine deutlich zu starke Intensität aufweisen (im Vergleich zu den aus Einkristalldaten simulierten Reflexen), sowie teilweise als Nebenphase gekennzeichnete Reflexe, erklärt werden. Das ohne Modifikation verschobene und weniger gut übereinstimmende Reflexmuster von NiAs lässt die Vermutung zu, dass sich während der Reaktion $\text{NiAs}_{1-x}\text{Ge}_x$ aus NiAs bildet, in das Germanium eingebaut wird, da Verbindungen mit NiAs Struktur bekannt für das Auftreten von Phasenbreiten sind.¹⁶⁶ $\text{NiAs}_{1-x}\text{Ge}_x$ reagiert dann anschließend in geringer Menge zu NiGeAs weiter, was die kleineren

Intensitäten für NiGeAs erklären würde. Diese These könnte in zukünftigen Arbeiten mit einer systematischen Variation der Synthesebedingungen weiter untersucht werden.

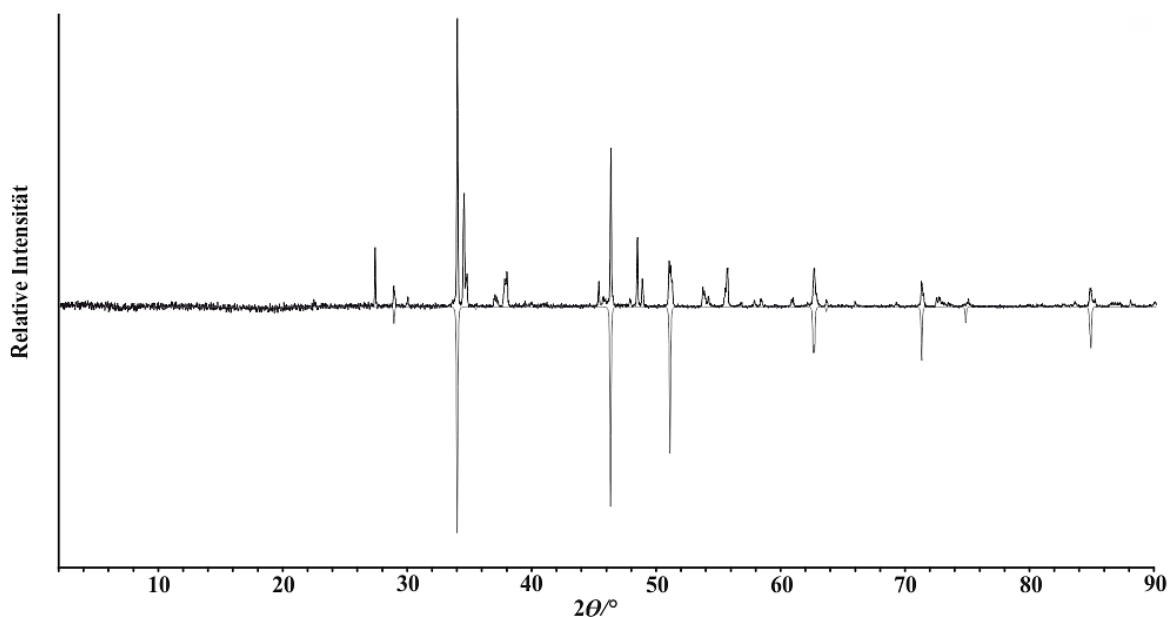


Abbildung 85: Vergleich des experimentell bestimmten Pulverdiffraktogramms (oben) mit dem simulierten und leicht modifizierten Reflexmuster von NiAs (unten).

Das experimentelle Diffraktogramm konnte in verschiedenen orthorhombischen Raumgruppen indiziert werden, wobei $Pmn2_1$ (31) Werte mit der besten Übereinstimmung ergab. Die Gitterparameter konnten zu $a = 5.9827$ (14) Å, $b = 5.2944$ (13) Å, $c = 2.9890$ (7) Å und $V = 94.68$ (3) Å³ mit einem „figure of merit“ (FOM) von 14.2 verfeinert werden. Die Gitterparameter passen zu den ermittelten Werten der Einkristallstrukturanalyse, wohingegen viele Reflexe mit geringer Intensität nicht indiziert werden konnten und die Verfeinerung dementsprechend einen relativ kleinen FOM liefert. Die vollständigen Parameter und Ergebnisse der Indizierung können im **Anhang A.3.2** gefunden werden. Ein Vergleich der Pulverdiffraktogramme, Gitterparameter und Zellvolumina der berechneten ternären Varianten (Ge:As = 1:1) mit dem experimentellen Daten zeigt, dass die orthorhombische Raumgruppe $Pmn2_1$ die größte Übereinstimmung aufweist. Diese Gegenüberstellung ist exemplarisch für das Modell mit RG31 (Aufstellung *a*) in **Abbildung 86** und für die Strukturen mit den Raumgruppen 10, 14, 19 und 31 in den **Abbildungen 123-126** im **Anhang A.3.2** gezeigt.

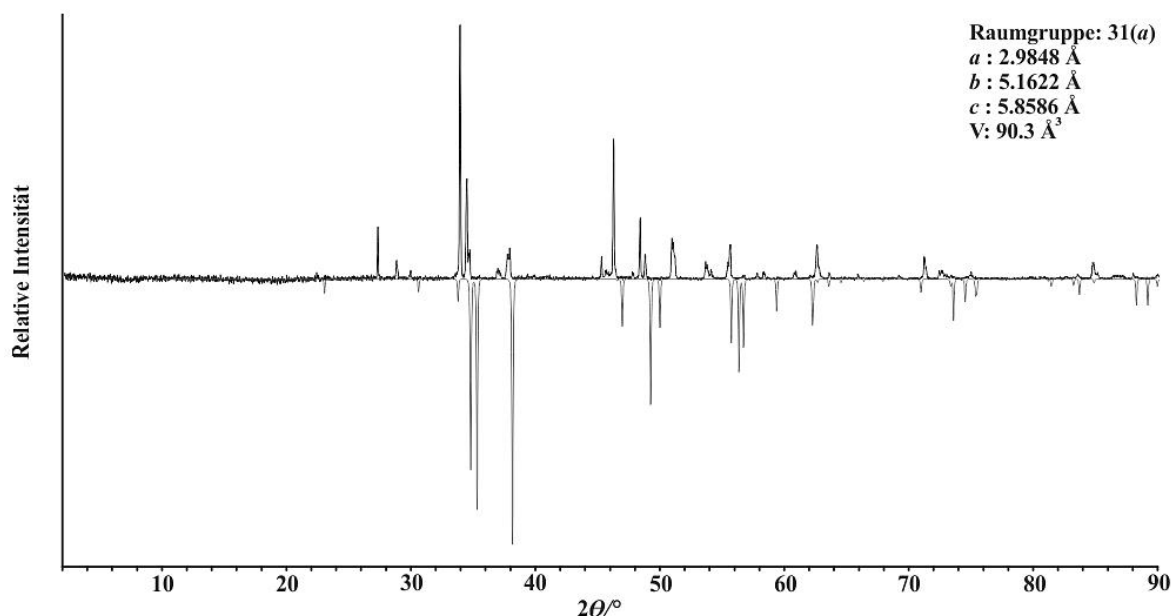


Abbildung 86: Vergleich des experimentellen Pulverdiffraktogramms (oben) mit dem aus VASP Daten des Modells mit der Raumgruppe 31 (Aufstellung a) simulierten Reflexmuster (unten) des Systems NiGeAs.

Prinzipiell kann das simulierte Pulverdiffraktogramm des Modells mit der Raumgruppe 31 (Aufstellung a) wiedergefunden werden, wobei die meisten Reflexe zu größeren 2θ Werten verschoben sind und sich einige Intensitäten unterscheiden. Auch unterscheidet sich dieses Modell in der Aufstellung der Zelle, indem a (experimentell c) den kürzesten Gittervektor bildet. Allerdings zeigt das aus Einkristalldaten simulierte Reflexmuster deutlich bessere Übereinstimmungen, weswegen die simulierten Diffraktogramme der durchgeführten VASP Rechnungen ohne Modifikation bzw. Anpassung der Gitterparameter nur bedingt zutreffen. Das liegt daran, dass die Gitterparameter von den verschiedenen Funktionalen über- bzw. unterschätzt werden. Im Vergleich untereinander weisen die Reflexmuster der berechneten Strukturtypen eine unterschiedliche Anzahl bzw. Aufspaltung von Reflexen auf. Beispielsweise werden vier Reflexe (zwischen 58° und 60° 2θ) die im Modell der Raumgruppe 31 getrennt sind in der Struktur mit Raumgruppe 19 zu zwei Signalen mit einer Multiplizität von zwei zusammengefasst. Ferner können in den Ordnungsvarianten mit den monoklinen Raumgruppen 14 und 10 deutlich mehr Reflexe, vor allem im Bereich bis 60° 2θ , gefunden werden. Trotz der Unterschiede zu den mit VASP berechneten Pulverdiffraktogrammen spricht dieser Vergleich, zusammen mit den von NiAs_2 abweichenden Gitterparametern, der plausiblen aber noch unbewiesenen Hypothese und vor allem den Ergebnissen aus der Einkristallstrukturanalyse, für die Bildung einer ternären Phase mit der Zusammensetzung NiGeAs , die in einer vom Markasit abgeleiteten Struktur (Costibit, $Pmn2_1$, 31) kristallisiert.

Zur Untersuchung der Phasenbildung bzw. phasenreinen Synthese wurden Ansätze mit den formalen Zusammensetzungen $\text{NiGe}_{1.5}\text{As}_{0.5}$, NiGeAs und $\text{NiGe}_{0.5}\text{As}_{1.5}$ bei 920 K zur Reaktion

gebracht. Die daraus resultierenden Pulverdiffraktogramme werden in **Abbildung 87** miteinander verglichen.

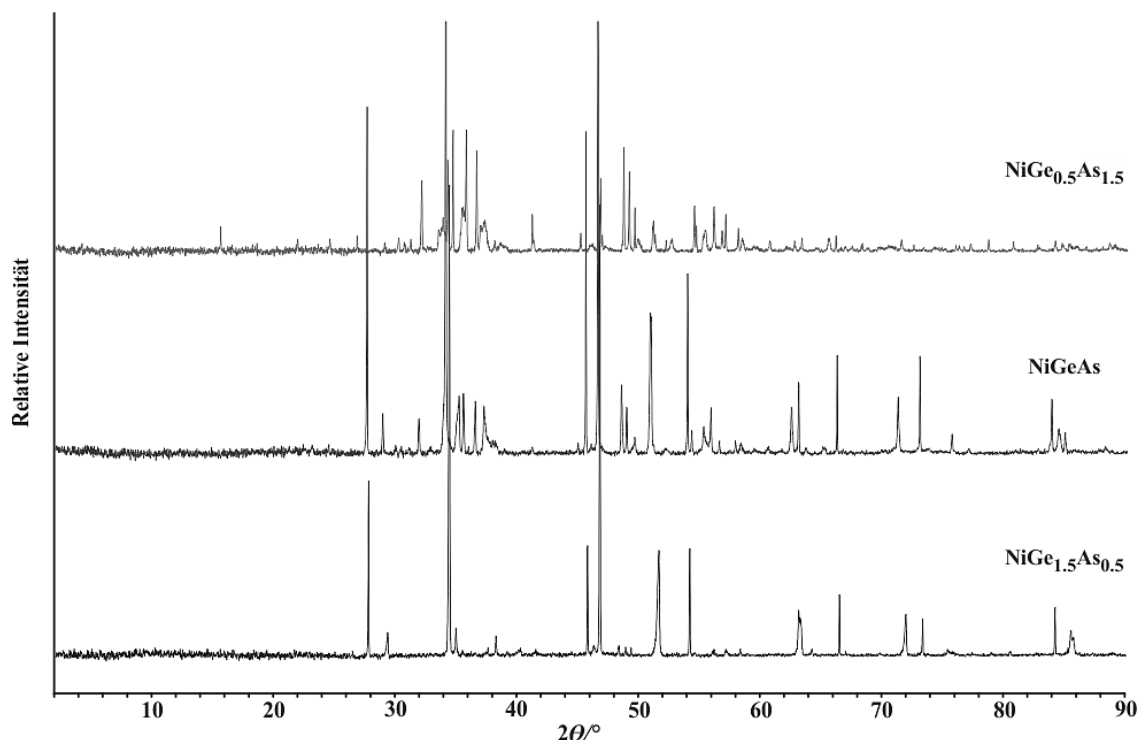


Abbildung 87: Vergleichende Darstellung der Pulverdiffraktogramme der Ansätze mit den formalen Zusammensetzungen $\text{NiGe}_{1.5}\text{As}_{0.5}$, NiGeAs und $\text{NiGe}_{0.5}\text{As}_{1.5}$.

Aus der Abbildung geht hervor, dass das Arsen-Germanium Verhältnis mit der Phasenbildung korreliert, so nimmt die Anzahl an Reflexen bzw. Phasen mit steigendem Arsengehalt der Probe zu. Vor allem für $\text{NiGe}_{0.5}\text{As}_{1.5}$ werden die binären Verbindungen NiAs und NiAs_2 als Nebenphasen gebildet, wohingegen das Reflexmuster von $\text{NiGe}_{1.5}\text{As}_{0.5}$ nahezu mit dem Pulverdiffraktogramm des ursprünglichen Ansatzes übereinstimmt. Für die Phasenbildung scheint folglich ein Germaniumüberschuss nötig, um die Bildung der stabilen binären Nickelarsen Verbindungen weitestgehend zu unterdrücken. Für eine phasenreine Synthese müssen die Synthesebedingungen und Zusammensetzung der Probe weiter modifiziert werden.

3.5.5 Strukturelle Überlegungen zu NiGeAs

Im Folgenden werden die Kristallstruktur des ungeordneten Modells und davon abgeleitete ternäre Ordnungsvarianten vorgestellt. Die ternären Varianten werden unter Symmetrierniedrigung von dem Modell mit der Raumgruppe $Pnnm$ (58) abgeleitet, indem die Arsen Lage der binären Verbindung aufgespalten und systematisch durch As und Ge besetzt wird. Daraus resultiert eine angenommene Summenformel von NiGeAs . Eine exaktere Aufklärung der Struktur u.a. inklusive genauer Zusammensetzung oder eventueller Mischbesetzung der

kristallographischen Lagen wird mit den verwendeten röntgenographischen Methoden nicht möglich sein. Zur Lösung dieser Problematik könnten in einer zukünftigen Arbeit Beugungsexperimente mit Neutronen zum Einsatz gebracht werden. **Abbildung 88** zeigt die Elementarzelle und die Verknüpfungsweise der Polyeder um das Übergangsmetallatom des ungeordneten Strukturmodells.

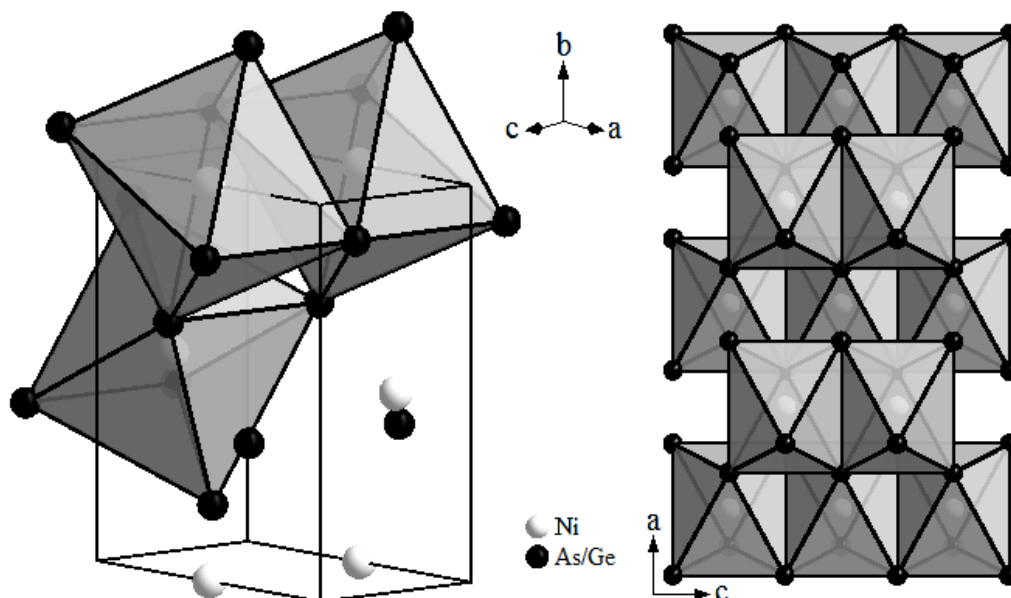


Abbildung 88: Links: Elementarzelle des ungeordneten Strukturmodells mit angedeuteter Polyederverknüpfung. Rechts: Verknüpfungsweise der [Ge_{6-x}As_x]-Oktaeder um Ni.

Im ungeordneten Strukturmodell mit Markasit-Struktur wird angenommen, dass Ge- und As-Atome statistisch über die Anionenplätze verteilt sind. Damit ist Nickel oktaedrisch von sechs Germanium- bzw. Arsen-Atomen umgeben (statistisch), wohingegen Germanium und Arsen tetraedrisch von drei Nickel- und einem Germanium- bzw. Arsen-Atom koordiniert ist. Dies ermöglicht statistisch verteilt Ge-Ge-, As-As- und Ge-As-Hanteln. Die Struktur beinhaltet sowohl Kanten- als auch Eckenverknüpfung der Anionen Polyeder, sodass jedes Oktaeder zwei Kanten (äquatorial) und zusätzlich dazu acht Ecken mit weiteren [Ge_{6-x}As_x] Einheiten teilt. Es resultiert ein dreidimensionales Netzwerk aus in Reihe verknüpften Oktaedern die sich in Schichten mit der Stapelfolge AB anordnen. Von diesem Modell ausgehend können ternäre Ordnungsvarianten gebildet werden, indem die Symmetrie erniedrigt und die statistisch besetzten Hanteln systematisch durch Ge und As ersetzt werden. Im Folgenden werden die Strukturen der mit Hilfe von VASP berechneten ternären Ordnungsvarianten von NiGeAs in den Raumgruppen 31, 31 (Aufstellung *a*), 19, 14 und 10 vorgestellt. Die energetische Stabilität der einzelnen Strukturen ist in **Abbildung 89** schematisch als Energie-Volumen Diagramm dargestellt.

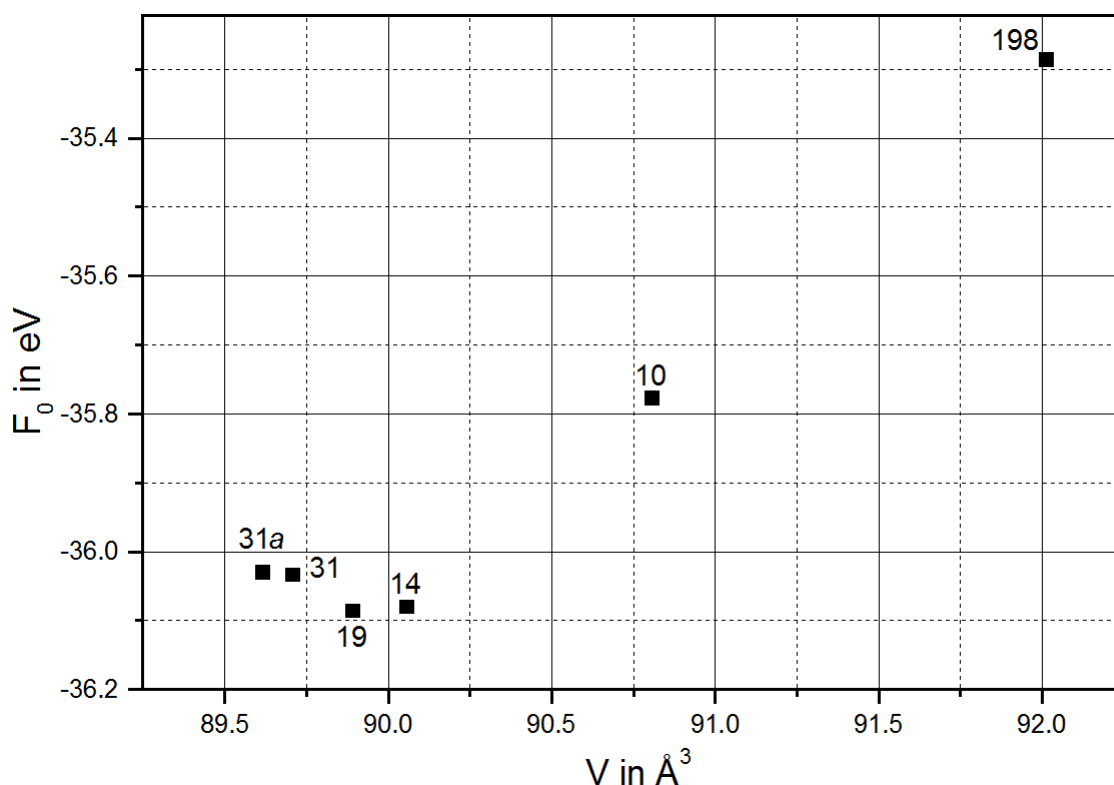


Abbildung 89: Energie-Volumen Diagramm der aus VASP Daten berechneten Strukturvarianten für NiGeAs. Das Volumen ist auf $Z = 1$ normiert (Eigene Darstellung nach KLOPFER).¹⁶⁰

Die Ordnungsvarianten mit den Raumgruppen 14, 19, 31 und 31 (Aufstellung *a*) liegen energetisch sehr nahe beieinander und sollten dementsprechend bei der Bildung in direkte Konkurrenz treten. Demnach sollte das Modell mit RG19 als stabilste Ordnungsvariante bevorzugt gebildet werden. Wie bereits diskutiert spricht der Vergleich der Pulverdiffraktogramme und die Ergebnisse der Einkristallstrukturanalyse aber gegen die Struktur mit RG19 und für die Ordnungsvariante mit RG31 (Aufstellung *a*), da das Reflexmuster und die berechneten Gitterparameter die beste Übereinstimmung mit den experimentellen Daten zeigt. In **Tabelle 35** sind u.a. die Gitterparameter, Zellvolumina und Formeleinheiten pro Zelle für die ternären Ordnungsvarianten und falls vorhanden von einem publizierten Beispiel innerhalb des Systems *MAX* aufgelistet.

Tabelle 35: Vergleich der Gitterparameter der berechneten ternären Varianten mit experimentell gefundenen Daten. * Berechnete Strukturtypen.

Formel	RG	a [Å]	b [Å]	c [Å]	$\alpha \neq 90^\circ$	V [Å ³]	Z
Einkristall	58	5.3073(2)	5.9697(3)	2.96740(10)	-	94.01	2
NiAs ₂ ¹⁶⁴	58	4.7582(7)	5.7949(8)	3.5440(4)	-	94.68	2
Einkristall	31	2.9674(2)	5.3073(3)	5.9697(1)	-	94.01	2
NiGeAs*	31 (<i>a</i>)	2.9848	5.1622	5.8586	-	90.27	2
NiGeAs*	31	3.1202	5.8635	5.0360	-	92.13	2
CoSbS ¹⁰⁸	31	4.873(2)	5.852(3)	3.608(1)	-	102.89	2
NiGeAs*	19	6.4385	4.8767	5.8183	-	182.68	4
NiGeAs*	14	5.8812	5.8767	5.9627	$\beta = 118.28$	181.49	4
FeAsS ¹¹²	14	5.7612(8)	5.6841(7)	5.7674(8)	$\beta = 111.72$	175.46	4
NiGeAs*	10	5.8403	3.0055	5.1639	$\beta = 91.40$	90.64	2

Die Gitterparameter der Strukturen mit $Z=2$ passen relativ gut zu den experimentell bestimmten Werten, wobei der Winkel bei der Struktur mit RG10 etwas abweicht. Die beste Übereinstimmung liefert das Modell mit der RG31 (Aufstellung *a*), dabei werden die experimentellen Werte (mit Ausnahme des Gitterparameters *a*) unterschätzt. Die für die Strukturtypen mit Raumgruppe 31 und 31 (Aufstellung *a*) berechneten optimierten Atompositionen sind in **Tabelle 36** im Vergleich zu den experimentellen Werten des Strukturmodells mit Raumgruppe 31 aufgelistet.

Tabelle 36: Durch DFT Rechnungen optimierte Lageparameter für NiGeAs in den Modellen mit Raumgruppe 31.

	x	y	z		x	y	z		x	y	z
<u>RG31</u>				<u>RG31 (<i>a</i>)</u>				<u>Exp.</u>			
Ni	0	0.25920	0.00350	Ni	0	0.26080	0.00570	Ni	0	0.25100	0.07430
Ge	0	0.09050	0.20160	Ge	0	0.06030	0.36430	Ge	0	0.07031	0.44036
As	0	0.37740	0.80190	As	0	0.42490	0.63770	As	0	0.42887	0.70932

Strukturell gemeinsam haben alle Modelle die Verknüpfungsweise (zwei gemeinsame Kanten und achte geteilte Ecken) der Anionen Oktaeder analog zu Markasit. Für die Strukturen mit RG31 und RG14 werden die As und Ge Atome derart angeordnet, dass jeweils drei As bzw. Ge eine Dreiecksfläche der Oktaeder bilden, wobei im Fall des Modells mit RG14 homoatomare Kantenverknüpfung und alternierende Ge bzw. As Oktaederspitzen gebildet werden. Im Gegensatz zu den bisher existierenden Markasit-artigen Strukturen ordnen sich die Anionen in der Struktur mit RG19 nicht zu homoatomaren Dreiecksflächen der Oktaeder an. Daraus resultieren analog zum Modell mit RG14 alternierende Oktaeder Spitzen aus Ge bzw. As Atomen innerhalb der Schichten mit Kantenverknüpfung. In der Ordnungsvariante mit RG10

hingegen bilden vier Ge bzw. As die äquatoriale Vierecksfläche und die andere Atomsorte die beiden Spitzen des Oktaeders. Daraus resultieren die zwei unterschiedlichen Einheiten $[\text{Ge}_4\text{As}_2]$ und $[\text{Ge}_2\text{As}_4]$, die analog zu Markasit eine Schichtstruktur mit AB Stapelfolge, bestehend aus gleich aufgebauten Oktaedern, bilden. Eine vergleichende Darstellung der Polyederverknüpfung der weniger stark verzerrten Strukturen der Raumgruppen 31 und 10 ist in **Abbildung 90** gezeigt. Die Verknüpfungsweise der bisher nicht gebildeten Ordnungsvariante (RG19) bzw. der deutlich stärker verzerrten (RG14) können in **Abbildung 127** und **Abbildung 128** im **Anhang A.3.3** eingesehen werden.

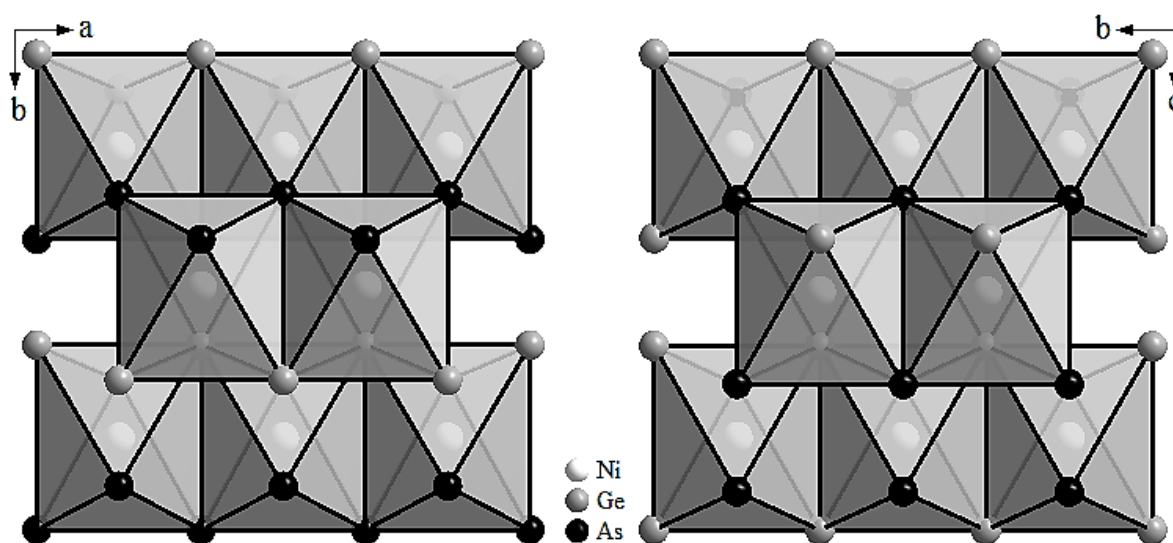


Abbildung 90: Vergleichende Darstellung des Aufbaus der Anionen Oktaeder bzw. Schichten der ternären Ordnungsvarianten mit RG31 (links) und RG10 (rechts).

Aufgrund der Gemeinsamkeiten fällt eine Unterscheidung dieser Strukturen anhand von Anionen Polyedern schwer, weshalb erneut das zweidimensionale Projektionsschema zur Beschreibung eingesetzt wird. Das Modell von RG10 enthält im Gegensatz zu den Strukturmodellen mit den Raumgruppen 31, 19 und 14, durch den unterschiedlichen Aufbau der Anion Oktaeder, homoatomare As-As und Ge-Ge Hanteln. In **Abbildung 91** werden die Elementarzellen der verschiedenen Modelle mit eingezeichneten Hanteln und die daraus resultierenden zweidimensionalen Projektionsschemata dargestellt. Die Struktur mit RG10 beinhaltet zwei unterschiedlich orientierte homoatomare Hanteln, die zu Schichten mit der Stapelfolge AB angeordnet werden. Im Modell von RG14 können vier der acht möglichen Vorzugsrichtungen für heteroatomare Hanteln gefunden werden. Die relative Orientierung entspricht der des Arsenopyrits, dementsprechend bilden sich Schichten mit einer AB Stapelfolge aus jeweils antiparallel angeordneten Anionen Hanteln. Das Modell mit RG19 weist ebenfalls vier von acht möglichen Ausrichtungen auf, unterscheidet sich aber in zwei

Vorzugsrichtungen von dem mit RG14. Außerdem kann es von dem Modell mit RG 31 abgeleitet werden, indem jede zweite Hantel vertauscht wird. Die Strukturvariante mit der Raumgruppe 31 (Aufstellung *a*) enthält wie die Struktur mit RG10 zwei unterschiedliche Orientierungen und entspricht dem Costibit Strukturtyp. Analog zu Markasit bildet sich eine Schichtstruktur (Stapelfolge AB) mit gleich orientierten Hanteln innerhalb der jeweiligen Schichten. Die Projektionsschemata der bereits existierenden Strukturen aus **Abbildung 52** in **Kapitel 3.2.4** konnte somit durch die Projektionen der theoretisch berechneten Strukturen mit den Raumgruppen 19 und 10 erweitert werden.

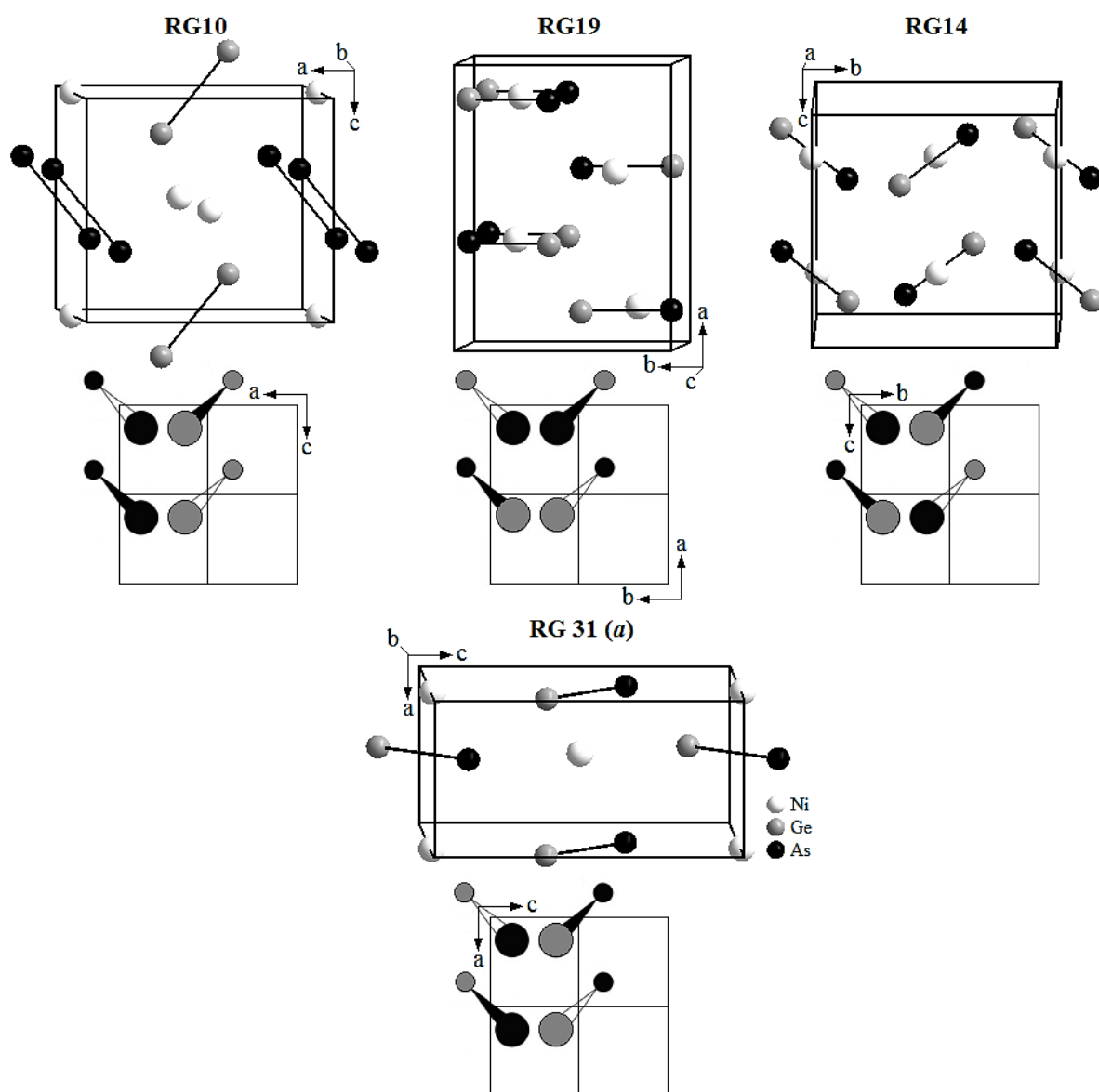


Abbildung 91: Schematische Darstellung der Elementarzellen mit eingezeichneten Anionen Hanteln der Modelle mit den Raumgruppen 10, 14, 19 und 31 (Aufstellung *a*), sowie daraus resultierende zweidimensionale Projektionsschemata.

In **Tabelle 37** sind die interatomaren Abstände der verschiedenen Strukturtypen im Vergleich zu den Werten aus der Einkristallstrukturanalyse aufgeführt. Auch wenn es sich bei dem Strukturvorschlag um ein ungeordnetes Modell mit nur einer Arsenlage handelt, kann dieser Vergleich Rückschlüsse auf eine ternäre geordnete Variante liefern. Die berechneten interatomaren Abstände der Strukturvariante mit der Raumgruppe 31 (Aufstellung *a*) passen gut zu den durch Einkristallstrukturanalyse (Exp. RG31) ermittelten Werten, wobei diese (mit Ausnahme der homoatomaren Abstände) etwas unterschätzt werden. Die interatomaren Abstände sind damit ein weiterer Hinweis für die Bildung einer ternären Verbindung mit Costibit Struktur und Raumgruppe $Pmn2_1$ (31).

Tabelle 37: Interatomare Abstände der ersten Koordinationssphäre des binären Strukturmodells im Vergleich zu den berechneten ternären varianten und NiAs_2 .

	Exp. RG58	Exp. RG31	NiAs_2^{164}	RG31 (<i>a</i>)	RG31	RG19	RG14	RG10
$d_{\text{As-As}}$ [Å]	2.4902(6)	2.9674(2)	2.4466(55)	2.9848	3.1202	3.2576	3.3012	2.5143
$d_{\text{Ge-As}}$ [Å]	-	2.4898(1)	-	2.4714	2.6233	2.5143	2.4879	3.2543
$d_{\text{Ge-Ge}}$ [Å]	-	2.9674(2)	-	2.9848	3.1202	3.1237	3.2285	2.4488
$d_{\text{Ni-As}}$ [Å]	2.3804(2)	2.3743(1)	2.3443(40)	2.3164	2.2978	2.2903	2.3244	2.3071
$d_{\text{Ni-As}}$ [Å]	2.3965(4)	2.3955(1)	2.3937(26)	2.3362	2.3454	2.3058	2.3681	2.3408
$d_{\text{Ni-As}}$ [Å]	-	-	-	-	-	2.3103	2.3725	-
$d_{\text{Ni-Ge}}$ [Å]	-	2.3866(1)	-	2.3420	2.2959	2.3275	2.3323	2.3655
$d_{\text{Ni-Ge}}$ [Å]	-	2.3975(1)	-	2.3793	2.3702	2.3544	2.3465	2.3546
$d_{\text{Ni-Ge}}$ [Å]	-	-	-	-	-	2.3661	2.3500	-
$d_{\text{Ni-Ni}}$ [Å]	2.9674(1)	2.9674(2)	3.5440(4)	2.9848	3.1202	3.2254	2.7540	3.0055

Die As-As Abstände sind außer für die Ordnungsvariante mit der RG10 deutlich länger als die des ungeordneten Modells, weshalb homoatomare Hanteln ausgeschlossen werden können. Wohingegen der Ge-As Abstand (2.4714 Å) der heteroatomaren Hanteln der Struktur mit RG31 (Aufstellung *a*) gut mit dem empirischen As-As Abstand (2.4902 Å) des ungeordneten Strukturmodells übereinstimmt. Die Gegenüberstellung der Ni-Ni Distanzen zeigt, dass für das ternäre Strukturmodell mit der Raumgruppe 31 (Aufstellung *a*) ein zur Einkristallstrukturanalyse vergleichbarer Abstand berechnet werden konnte, welcher aber deutlich unter dem Wert für NiAs_2 liegt. Ebenso können im Vergleich mit bereits publizierten Distanzen, den empirischen Daten entsprechende Werte gefunden werden. So liegen die Ni-As Abstände beispielsweise von NiAs_2 (*Pbca*) oder NiAsS mit 2.249-2.464 Å bzw. 2.401 Å im Bereich der experimentellen und berechneten Daten.^{100, 107} Die Ni-Ge Abstände passen zu den Werten der ähnlichen $[\text{NiGe}_6]$ -Oktaeder in NiGe (2.329-2.487 Å).¹⁶⁷ Gleichmaßen stimmt die Bindungslänge der berechneten Ge-As Hanteln mit den Distanzen in vergleichbarer Tetraeder

Koordination der binären Verbindungen GeAs (2.437-2.476 Å) bzw. GeAs₂ (2.419-2.506 Å) und der mit VASP berechneten ternären Phase MnGeAs₂ (2.473 Å) überein.¹⁶⁸⁻¹⁷⁰ Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Ordnungsvariante mit der Raumgruppe 31 (Aufstellung *a*) für eine formale Zusammensetzung von NiGeAs ein passendes Strukturmodell im Einklang mit den experimentell gefundenen Daten bildet. Trotzdem müssen für eine exakte Aufklärung bzw. einer Bestätigung von Struktur und Zusammensetzung in Zukunft andere Charakterisierungsmethoden wie Neutronenbeugung zum Einsatz kommen.

3.5.6 Bandstruktur von NiGeAs

In **Abbildung 92** ist die skalar-relativistisch berechnete Bandstruktur von NiGeAs für das vorhergesagte Strukturmodell mit der Raumgruppe 31 (Aufstellung *a*) dargestellt, um Rückschlüsse auf das elektronische Verhalten und die Eignung als thermoelektrisches Material zu erhalten.

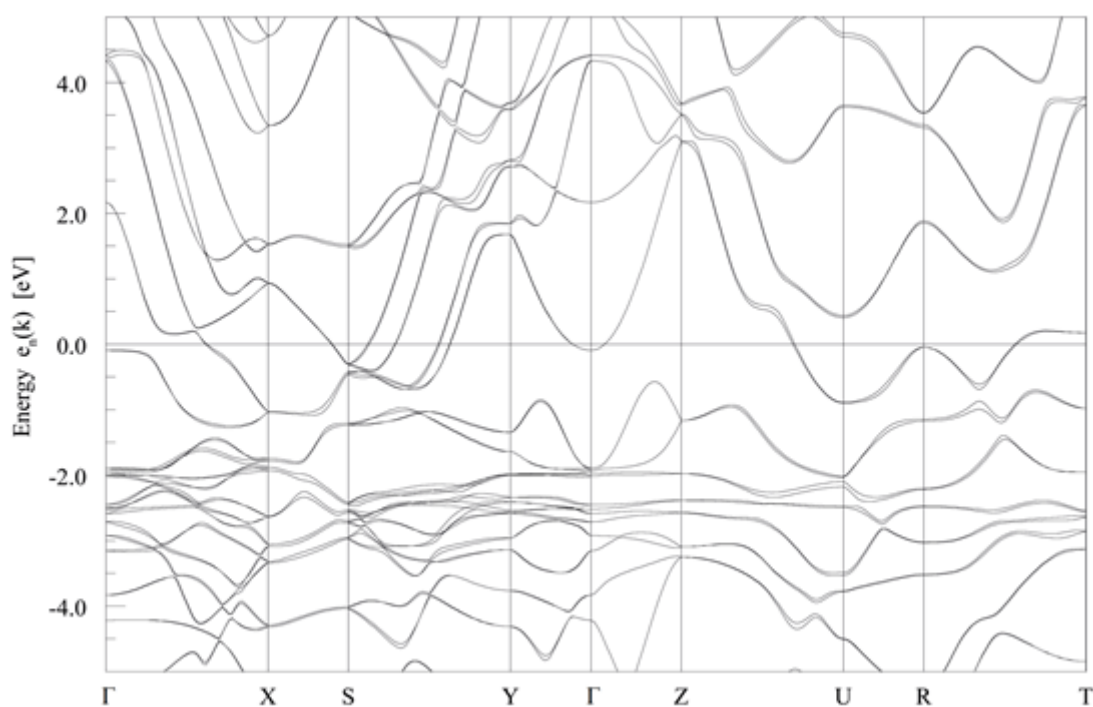


Abbildung 92: Skalar-relativistische Bandstruktur NiGeAs Strukturmodells mit der Raumgruppe 31 (Aufstellung *a*) (i. Z. von KLOPFER erstellt).¹⁶⁰

Das Fermi-niveau wird an einigen Stellen von mehreren Bändern geschnitten. Das lässt auf metallisches Verhalten und dementsprechend schlechte thermoelektrische Eigenschaften schließen.

3.5.7 Rasterelektronenmikroskopie und EDX Messungen an NiGeAs ($\text{Ni}_3\text{Ge}_2\text{As}_2$)

Für die Phasenanalyse und zur Untersuchung der Morphologie wurde ein Rasterelektronenmikroskop JCM-6000 NEO Scop™ (JEOL) mit integrierter EDX-Einheit JED-2200 (JEOL) eingesetzt. In **Abbildung 93** ist eine REM Aufnahme (inkl. Vergrößerung und Skala) des Ansatzes $\text{Ni}_3\text{Ge}_2\text{As}_2$ dargestellt. Die pulverförmige Probe besteht zum Großteil aus relativ regelmäßig geformten Teilchen mit gut definierten Kanten. Bei genauerer Betrachtung können unterschiedliche Graustufen erkannt werden, was für eine mehrphasige Probe spricht und die Ergebnisse der Pulverdiffraktometrie bestätigen.

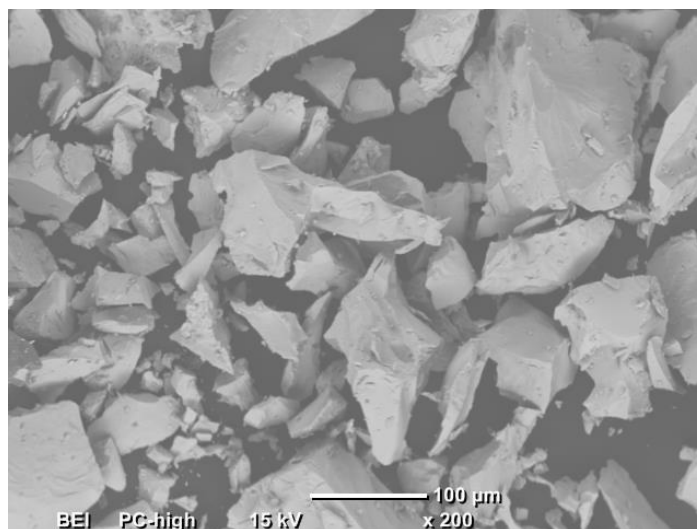


Abbildung 93: REM Aufnahme des Ansatzes $\text{Ni}_3\text{Ge}_2\text{As}_2$.

In **Tabelle 38** sind die Ergebnisse der EDX Messung an drei verschiedenen Punkten im Vergleich zu den idealen Werten für die Formale Zusammensetzung NiGeAs aufgelistet.

Tabelle 38: Ergebnisse der EDX-Messung an einer Pulverförmigen Probe von $\text{Ni}_3\text{Ge}_2\text{As}_2$.

Element	Massen-%	Massen-% ideal	Atom-%	Atom-% ideal
Ni	23.05	28.45	27.41	33.33
Ge	29.84	35.21	28.69	33.33
As	47.11	36.32	43.90	33.33
Ni	23.34	28.45	27.72	33.33
Ge	31.33	35.21	30.09	33.33
As	45.34	36.32	42.19	33.33
Ni	25.24	28.45	29.82	33.33
Ge	32.65	35.21	31.19	33.33
As	42.11	36.32	38.99	33.33

Die experimentell bestimmten Massen- und Atomanteile deuten darauf hin, dass keine Zusammensetzung mit dem Atomverhältnis von 1:1:1 vorliegt. Die an den drei Punkten gemessene Phase lässt eher auf eine Verbindung mit Arsenüberschuss schließen. Da EDX-Messungen eine punktuelle Methode sind, können keine Rückschlüsse gezogen werden, ob die abweichenden Ergebnisse beispielsweise auf eine weitere enthaltene Phase oder Arsenrückständen auf den Teilchen zurückzuführen sind.

3.6 Untersuchung des ternären Systems Co-Sb-Te

3.6.1 Einleitung

In diesem Abschnitt werden Synthese und Strukturvorschläge innerhalb des ternären Systems Co-Sb-Te diskutiert. Eine strukturelle Aufklärung mit Hilfe von Röntgenstrahlen ist in diesem Fall analog zum System Ni-Ge-As mit Problemen behaftet, da benachbarte Atome wie Sb ($Z = 51$) und Te ($Z = 52$) nicht bzw. kaum unterschieden werden können. Deswegen werden zusätzlich theoretische Berechnungen im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie (DFT-Rechnungen) zur Strukturaufklärung, sowie Bestätigung und Vervollständigung der experimentell gefundenen Daten durchgeführt. Die Strukturen der binären Verbindungen CoSb₂ und CoTe₂, die für diese Arbeit interessant sind, konnten bereits vor Jahrzehnten aufgeklärt werden. Während CoTe₂ in der orthorhombischen Raumgruppe *Pnmm* mit Markasit Struktur kristallisiert, nimmt CoSb₂ bei Raumtemperatur mit *P2₁/c* eine monokline Struktur (leicht verzerrte Variante von Markasit) ein.^{113, 171} Darüber hinaus wurden magnetische sowie elektronische Eigenschaften untersucht, wobei für CoTe₂ metallisches Verhalten und Paramagnetismus und für CoSb₂ Halbleiter Eigenschaften und Diamagnetismus gefunden wurden.¹⁷²⁻¹⁷⁴ Außerdem konnte für CoSb₂ ein Phasenübergang bei ca. 650 K von monokliner zu orthorhombischer Struktur mit metallischen Eigenschaften ermittelt werden.¹⁷⁴⁻¹⁷⁶ Die vollständige gegenseitige Löslichkeit der binären Phasen ineinander, gekoppelt mit dem schrittweisen Strukturübergang (monoklin \leftrightarrow orthorhombisch) mit Gitterparametern die der VEGARD'SCHEN Regel folgen, wurde in den 1970er Jahren von ABRIKOSOV und PETROVA sowie YAMAGUCHI et al. festgestellt.¹⁷⁷⁻¹⁷⁸ Dabei wurde auch die ternäre Phase CoSbTe zum ersten Mal synthetisiert und mit Hilfe von Pulverdiffraktometrie charakterisiert. Basierend darauf haben TERZIEFF et al. feste Lösungen des Systems CoSb₂-CoTe₂ inklusive CoSbTe bzgl. ihrer Gitterparameter, elektronischen, magnetischen und thermoelektrischen Eigenschaften hin untersucht.¹⁷⁹⁻¹⁸⁰ In diesen Forschungsarbeiten wurde CoSbTe anhand von Pulverdaten orthorhombisch indiziert, schwacher Paramagnetismus ermittelt und eine low-spin-d⁶ Konfiguration für Co³⁺ angenommen.¹⁸⁰ Da die bisher veröffentlichten Strukturdaten von CoSbTe auf Pulverdiffraktometriedaten basieren, werden in diesem Teil der vorliegenden Arbeit Einkristalldaten für ein Strukturmodell verwendet. Dazu wird der Datensatz analog zum vorherigen Kapitel zunächst binär als ungeordnete Variante in der Raumgruppe *Pnmm* gelöst, um anschließend, mit Hilfe der aus VASP Daten generierten cif-files, ternäre Strukturmodelle zu diskutieren.

3.6.2 Synthese

Die Synthese von CoSbTe erfolgte während der systematischen Untersuchung des ternären Systems Co-Sb-Te. Dazu wurden die Elemente stöchiometrisch mit einer Genauigkeit von 0.1 mg abgewogen (siehe **Tabelle 60** im **Anhang A.4.1**), in einem Achatmörser gut vermischt und anschließend in einer Quarzglasampulle (Innendurchmesser 8 mm, Wandstärke 1 mm) unter Vakuum abgeschmolzen. Die Ampullen wurden anschließend aufrecht in einem Muffelofen platziert, innerhalb von 48 h auf 920 K erhitzt, bei dieser Temperatur für vier Tage belassen, um anschließend in Eiswasser auf Raumtemperatur abgeschreckt zu werden. Es wurde ein sehr feines grau schwarzes Pulver erhalten, das sich mit der vorhandenen Presse nur zu fragilen Tabletten mit geringer Dichte verarbeiten ließ. Mit analogen Synthesebedingungen kann CoSbSe phasenrein hergestellt werden, wobei im Gegensatz zu CoSbTe keine Kristalle für die Einkristallstrukturanalyse entnommen werden konnten. Die Einwaage, das Pulverdiffraktogramm im Vergleich zu einem simulierten Reflexmuster und die Details der Indizierung von CoSbSe können in **Abbildung 129** im **Anhang A.4.2** gefunden werden.

3.6.3 Pulverdiffraktometrie

Das experimentell bestimmte Pulverdiffraktogramm wird in diesem Abschnitt mit einem aus publizierten Pulverdiffraktometriedaten simulierten Reflexmuster verglichen. Zusätzlich werden aus Einkristalldaten simulierte Reflexmuster mit dem empirischen Diffraktogramm verglichen. Diese beruhen aufgrund der genannten Problematik der Strukturlösung von Verbindungen mit benachbarten Atomen u.a. auf dem binären Strukturmodell der Raumgruppe 58. Die Positionen, Multiplizitäten und Intensitäten können dementsprechend (teilweise stark) von den empirischen Werten abweichen. Die bereits bekannten binären Verbindungen CoSb₂ mit den Gitterparametern $a = 5.596 \text{ \AA}$, $b = 6.373 \text{ \AA}$, $c = 3.370$ und $V = 120.19 \text{ \AA}^3$, sowie CoTe₂ mit $a = 5.326 \text{ \AA}$, $b = 6.321 \text{ \AA}$, $c = 3.905 \text{ \AA}$ und $V = 131.53 \text{ \AA}^3$, mit Markasit Struktur in der Raumgruppe $Pn\bar{m}$ (58), konnten aufgrund der deutlich abweichenden Gitterparameter ausgeschlossen werden.^{173, 181} In **Abbildung 94** ist das experimentelle Pulverdiffraktogramm von CoSbTe im Vergleich zu dem von YAMAGUCHI et al. veröffentlichtem Reflexmuster dargestellt.¹⁷⁸

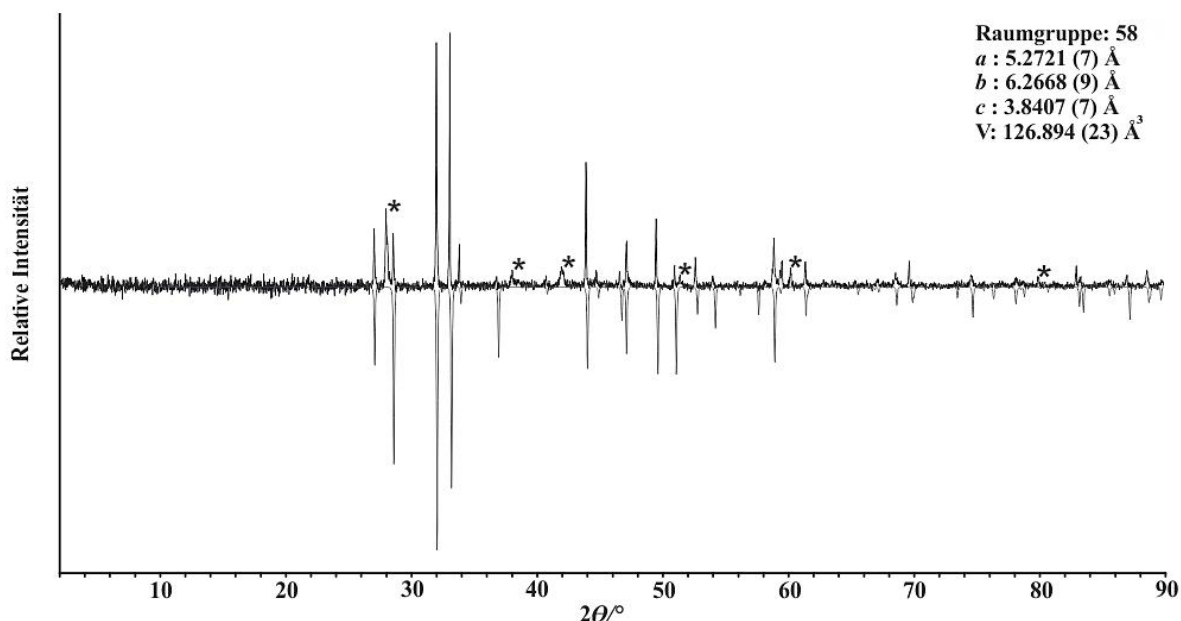


Abbildung 94: Vergleichende Darstellung des experimentellen Pulverdiffraktogramms (oben) von CoSbTe mit einem bereits veröffentlichten Reflexmuster (unten).¹⁷⁸ *Reflexe der Nebenphase.

CoSbTe konnte mit den verwendeten Synthesebedingungen nicht phasenrein hergestellt werden, wobei die Nebenphase mit geringerer Reflexintensität im Pulverdiffraktogramm gekennzeichnet (*) und als Sb₂Te₃ identifiziert wurde. Das bereits veröffentlichte Reflexmuster für CoSbTe kann eindeutig im experimentellen Pulverdiffraktogramm als Hauptphase wiedergefunden werden. Dabei zeigen die Reflexe keine erhebliche Verschiebung zueinander und unterscheiden sich teilweise lediglich in ihren Intensitäten. Die aus Einkristalldaten dieser Arbeit simulierten Pulverdiffraktogramme passen gut zum experimentell ermittelten, wobei die Reflexe etwas zu höheren 2θ Werten hin verschoben sind (siehe **Abbildung 130** und **Abbildung 131** im **Anhang A.4.2**). Das Diffraktogramm von CoSbTe konnte in verschiedenen orthorhombischen Raumgruppen indiziert werden, wobei $Pnnm$ (58) und $Pmn2_1$ (31) die besten FOM Werte lieferten. Die anfangs erhaltenen Gitterparameter konnten zu $a = 5.2721(7)$ Å, $b = 6.2668(9)$ Å, $c = 3.8407(7)$ Å und $V = 126.894(23)$ Å³ mit einem „figure of merit“ (FOM) von 36.0 ($Pnnm$) bzw. 32.8 ($Pmn2_1$) verfeinert werden. Die vollständigen Parameter und Ergebnisse der Indizierungen können im **Anhang A.4.2** gefunden werden. Die Gitterparameter der Indizierung weichen leicht von den bereits veröffentlichten Werten und denen der Einkristallstrukturanalyse ab, wobei die Daten des Einkristalls die größte Übereinstimmung mit TERZIEFF zeigen (siehe **Tabelle 39**).

Tabelle 39: Vergleich der Gitterparameter von CoSbTe mit publizierten Werten von ternären und binären Verbindungen des Systems Co-Sb-Te.

	a [Å]	b [Å]	c [Å]	V [Å ³]
Einkristall (RG58)	5.256(1)	6.241(1)	3.802(1)	124.73(4)
Einkristall ($Pmn2_1$)	3.802(1)	5.256(1)	6.241(1)	124.72(1)
Pulver	5.272(1)	6.266(1)	3.840(1)	126.89(2)
YAMAGUCHI ¹⁷⁸	5.257	6.248	3.844	126.30
ABRIKOSOV ¹⁷⁷	5.231	6.260	3.783	123.88
TERZIEFF ¹⁸⁰	5.250	6.244	3.826	125.42
CoSb ₂ ¹⁸¹	5.596	6.373	3.370	120.19
CoTe ₂ ¹⁷³	5.326	6.321	3.905	131.53

Analog zu den Untersuchungen des Systems Ni-Ge-As wurden mit den Programmen VASP, VESTA und ENDEAVOUR cif-files aus DFT Rechnungen zu MAX-Strukturtypen mit den Raumgruppen 4, 14, 31 und dem Modell „31 a “ (Aufstellung der Raumgruppe 31 in der die Gitterparameter b und c vertauscht sind) erstellt, welche mit WINXPOW in theoretische Reflexmuster umgewandelt werden konnten.^{26, 79-85} Diese simulierten Pulverdiffraktogramme beruhen auf der Annahme, dass Sb und Te im Verhältnis 1:1 vorliegen und geordnete ternäre Varianten des aus der Einkristallstrukturanalyse gefundenen Aristotyps (RG58) bilden. Im Folgenden werden diese mit dem experimentellen Pulverdiffraktogramm verglichen, wobei auch hier Unterschiede in Position, Intensität und Multiplizität der Reflexe auftreten können. Die simulierten Reflexmuster zeigen große Ähnlichkeiten und unterscheiden sich nur geringfügig in der Reflexintensität sowie Multiplizität, vor allem im Bereich ab ca. 60° 2 θ . Die Strukturvariante mit der Raumgruppe 31 (Aufstellung a) weist die größte Übereinstimmung mit dem experimentellen Pulverdiffraktogramm auf und wird in **Abbildung 95** exemplarisch im Vergleich dazu dargestellt. Das simulierte Pulverdiffraktogramm der Ordnungsvariante mit RG31 (Aufstellung a) passt bzgl. der Reflexpositionen, Multiplizitäten und Intensitätsverhältnisse sehr gut zum experimentellen Reflexmuster von CoSbTe. Die Gitterparameter werden leicht überschätzt, liegen aber innerhalb der akzeptablen Abweichung der verwendeten Funktionale. Der Hauptunterschied dieses Modells zum experimentellen Pulverdiffraktogramm liegt in der Aufstellung der Zelle, indem a und c miteinander getauscht werden, was auf die Verwendung von unterschiedlichen Programmen zurückzuführen ist und kaum bzw. keinen Einfluss auf die Vergleichbarkeit haben sollte.

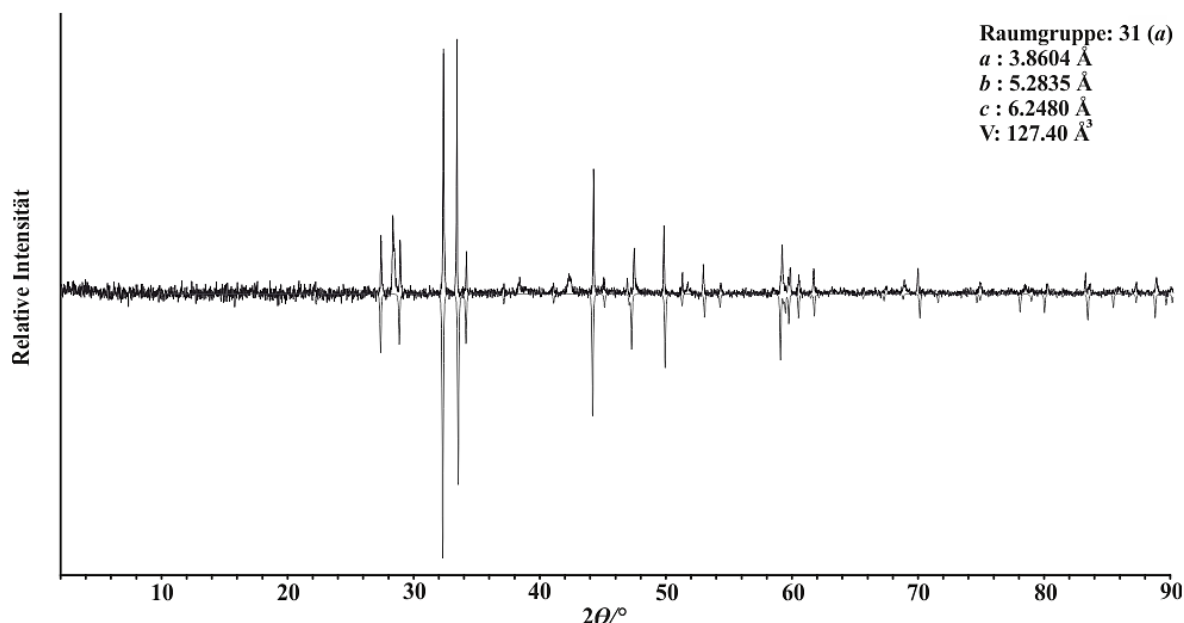


Abbildung 95: Vergleich des empirischen Reflexmusters (oben) mit dem aus VASP Daten simulierten Pulverdiffraktogramm des Strukturtyps mit RG31 (Aufstellung a).

Damit liefert dieser Vergleich, zusammen mit den von den binären Verbindungen CoSb_2 und CoTe_2 abweichenden Gitterparametern, ein starkes Indiz für die Bildung der ternären Phase CoSbTe , die in einer vom Markasit abgeleiteten Struktur kristallisiert. Die Gegenüberstellungen der Reflexmuster der Strukturtypen mit den Raumgruppen 4, 14 und 31 mit dem experimentell ermittelten Pulverdiffraktogramm können in den **Abbildungen 132-134** im **Anhang A.4.2** gefunden werden.

3.6.4 Einkristallstrukturanalyse

Für die Bestimmung der Kristallstruktur wurden unter einem Lichtmikroskop geeignete Kristalle von CoSbTe mit möglichst regelmäßiger Form mit Bienenwachs an Quarzglasfäden befestigt, welche wiederum mit Bienenwachs an Messingpins fixiert sind. Zur Qualitätskontrolle der Kristalle wurde ein IPDS II der Firma STOE verwendet. Die anschließenden Intensitätsmessungen bei Raumtemperatur zur Bestimmung der Elementarzelle, sowie Datenreduktion und Indizierung wurden mit einem FR591 APEX II der Firma BRUKER durchgeführt. Des Weiteren wurden die erhaltenen Daten mit Hilfe der implementierten Software einer numerischen Absorptionskorrektur unterzogen. Die Strukturlösung wurde durch direkte Methoden von SHELXS-86 und die Strukturverfeinerung mit SHELXL des Programmpakets SHELX durchgeführt.³¹ In **Tabelle 40** sind die wichtigsten kristallographischen Daten und Parameter der Einkristallstrukturanalyse aufgelistet.

3. PYRIT- UND MARKASIT-ARTIGE VERBINDUNGEN

Tabelle 40: Relevante kristallographische Verfeinerungsdaten, sowie Messparameter für CoSbTe.

Empirische Formel	CoSb ₂ (RG58)	CoTe ₂ (RG58)	CoSbTe (P1)	CoSbTe (Pmn2 ₁)
Diffraktometer	APEX II	APEX II	APEX II	APEX II
Temperatur [K]	298	298	298	298
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch	numerisch	numerisch
Raumgruppe	<i>Pnnm</i>	<i>Pnnm</i>	<i>P1</i>	<i>Pmn2₁</i>
Molmasse [g/mol]	302.43	314.13	308.28	308.28
<i>a</i> /Å	5.2561(11)	5.2561(11)	3.8022(1)	3.8022(1)
<i>b</i> /Å	6.2412(12)	6.2412(12)	5.2561(1)	5.2561(1)
<i>c</i> /Å	3.8022(8)	3.8022(8)	6.2412(2)	6.2412(2)
<i>V</i> /Å ³	124.73(4)	124.73(4)	124.72(1)	124.72(1)
Berechnete Dichte (g/cm ³)	8.052	8.364	8.208	8.208
<i>Z</i>	2	2	2	2
Detektorabstand [mm]	40	40	40	40
Belichtungszeit [sek]	3	3	3	3
Abs. Koeffizient [mm ⁻¹]	27.660	29.392	28.526	28.526
Θ-Bereich [°]	5.0-44.9	5.0-44.9	3.2-44.9	3.8-44.9
Anzahl Reflexe	5537	5537	5946	5729
Parameter/Unabh. Reflexe	12/545	12/545	56/2834	20/1043
<i>F</i> ₀ >4σ(<i>F</i> ₀ ²)	540	540	2656	1014
<i>R</i> _{int} / <i>R</i> _σ	0.0313/0.0142	0.0313/0.0142	0.0288/0.0296	0.0307/0.0194
Goodness-of-fit (<i>F</i> ²)	1.248	1.294	1.149	1.214
<i>R</i> ₁ (<i>F</i> ₀ >4σ(<i>F</i> ₀ ²))	0.0144	0.0137	0.0164	0.0142
<i>R</i> ₁ (alle Reflexe)	0.0147	0.0140	0.0178	0.0149
<i>wR</i> ₂ (alle Reflexe)	0.0322	0.0295	0.0377	0.0304
Gew. Faktoren (<i>a/b</i>)	0.0115/0.2040	0.0084/0.1755	0/0	0.0070/0.1077
Extinktionskoeffizient	0.0216(13)	0.0185(11)	0.0191(5)	0.0188(6)
Restelektronendichte [e ⁻ /Å ³]	-1.48/1.37	-1.58/1.33	-1.24/1.17	-1.47/1.13

Da Elemente die im Periodensystem in direkter Nachbarschaft zueinander stehen nur unzureichend mit Hilfe von Röntgenstrahlen unterschieden werden können, wurde die Struktur zunächst binär als ungeordnete Ordnungsvariante in der Raumgruppe *Pnnm* (58) mit den formalen Zusammensetzungen CoSb₂ und CoTe₂ gelöst. Das Beugungsmuster zeigt eine orthorhombische Zelle mit einer systematischen Auslöschung, die einer primitiven Zentrierung entspricht. Der numerisch absorptionskorrigierte Datensatz kann in der Raumgruppe *Pnnm* (58) mit zwei Formeleinheiten pro Zelle gelöst werden. Die verfeinerten Gitterparameter und das Zellvolumen aus der Einkristallstrukturanalyse weichen leicht von den Werten aus der Indizierung des Pulverdiffraktogramms ab (siehe **Tabelle 39**) und unterscheiden sich deutlich von den bereits bekannten binären Verbindungen CoSb₂ und CoTe₂ mit der Raumgruppe *Pnnm*. Unter Berücksichtigung des erwähnten Vegard-Verhaltens der festen Lösung CoSb_{2-x}Te_x ist auf die Bildung einer ternären Verbindung der Zusammensetzung CoSbTe zu schließen, die in einer Markasit-artigen Struktur kristallisiert. Deswegen wurde der Datensatz zur Verfeinerung und

Visualisierung von geordneten Strukturvarianten in der Raumgruppe $P1$ gelöst. Außerdem konnte der Datensatz in der Raumgruppe $Pmn2_1$ (31), einer geordneten Variante des binären Strukturmodells, erfolgreich gelöst werden, wobei eine andere Aufstellung (passend zu 31, Aufstellung a) der Zelle im Vergleich zur Indizierung erhalten wurde. Die gegebenen Verfeinerungen der Strukturdaten konvergieren unter Annahme einer ungeordneten Struktur im Markasit Typ bei $R1 = 1.47\%$ bzw. 1.37% und $wR_2 = 3.22\%$ bzw. 2.95% für alle Reflexe. Für eine geordnete Variante mit Costibit Struktur konvergiert die Verfeinerung bei $R1 = 1.49\%$ und $wR_2 = 3.04\%$ für alle Reflexe. Daraus ergeben sich für das Modell mit RG58 zwei kristallographisch unabhängige Lagen (Wyckoff $2a$ und $4g$), für das von $P1$ sechs (Wyckoff $1a$) und für das von $Pmn2_1$ drei (Wyckoff $2a$). In **Tabelle 41** sind die verfeinerten Lageparameter und der isotrope Auslenkungsparameter (U_{eq}) für die Strukturmodelle mit RG58 und Raumgruppe $Pmn2_1$ (31) aufgelistet.

Tabelle 41: Lageparameter und isotroper Auslenkungsparameter von CoSbTe in den verschiedenen Strukturmodellen.

RG58	Atom	Lage	x	y	z	$U_{eq}[100 \text{ \AA}^2]$
CoSb ₂	Co	$2a$	0	0	0	0.609(6)
	Sb	$4g$	0.21823(2)	0.36106(2)	0	0.678(4)
	Co	$2a$	0	0	0	0.548(6)
	Te	$4g$	0.21823(2)	0.36106(2)	0	0.677(4)
$Pmn2_1$	Atom	Lage	x	y	z	$U_{eq}[100 \text{ \AA}^2]$
	Co	$2a$	0	0.25013(17)	0.9927(2)	0.588(4)
	Sb	$2a$	0	0.03074(3)	0.35366(3)	0.709(4)
	Te	$2a$	0	0.46720(4)	0.63156(2)	0.647(4)

Die anisotropen Auslenkungsparameter (U_{xy} [100 \AA^2] mit $X, Y = 1, 2, 3$) werden in **Tabelle 42** aufgelistet.

Tabelle 42: Anisotrope Auslenkungsparameter von CoSbTe in den verschiedenen Strukturmodellen.

RG58	Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
CoSb ₂	Co	0.592(12)	0.554(13)	0.682(12)	0	0	-0.013(10)
	Sb	0.680(6)	0.632(6)	0.721(6)	0	0	-0.108(3)
	Co	0.532(11)	0.490(12)	0.623(12)	0	0	-0.012(9)
	Te	0.681(6)	0.631(6)	0.719(5)	0	0	-0.109(3)
$Pmn2_1$	Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
	Co	0.661(8)	0.577(8)	0.525(9)	0.003(7)	0	0
	Sb	0.804(7)	0.602(7)	0.722(8)	0.116(5)	0	0
	Te	0.639(6)	0.753(7)	0.549(7)	0.103(5)	0	0

Die unauffälligen Auslenkungsparameter, geringe Restelektronendichte und sehr guten R -Werte lassen auf sinnvolle binäre Modelle und mit der Raumgruppe $Pmn2_1$ passendes ternäres Strukturmodell schließen, mit denen CoSbTe im weiteren Verlauf dieser Arbeit beschrieben werden können.

3.6.5 Ordnungsvarianten von CoSbTe

Im Folgenden werden die Kristallstruktur des ungeordneten Modells und davon abgeleitete ternäre Ordnungsvarianten vorgestellt. Die ternären Varianten können unter Symmetrierniedrigung von dem Modell mit der Raumgruppe $Pnnm$ (58) abgeleitet werden, indem die Arsen Lage der binären Verbindung aufgespalten und systematisch durch Sb und Te besetzt wird. Da die Gitterparameter der festen Lösungen des Systems CoSb₂-CoTe₂ der VEGARD'SCHEN Regel folgen und die in dieser Arbeit ermittelten Werte eine vergleichbare Größenordnung aufweisen, darf für CoSbTe eine ungeordnete Variante mit der Raumgruppe 58 nicht gänzlich ausgeschlossen werden. Der Vergleich der Reflexmuster der binären Varianten aus der Einkristallstrukturanalyse und der simulierten ternären Ordnungsvarianten mit dem experimentellen Pulverdiffraktogramm spricht eher gegen eine ungeordnete Variante. Eine exaktere Aufklärung der Struktur u.a. inklusive genauer Zusammensetzung oder eventueller Mischbesetzung der kristallographischen Lagen wird mit den verwendeten röntgenographischen Methoden nicht möglich sein. Zur Lösung dieser Problematik könnten in einer zukünftigen Arbeit Beugungsexperimente mit Neutronen zum Einsatz gebracht werden. **Abbildung 96** zeigt die Elementarzelle und die Verknüpfungsweise der Polyeder um das Übergangsmetallatom des ungeordnet gelösten Strukturmodells.

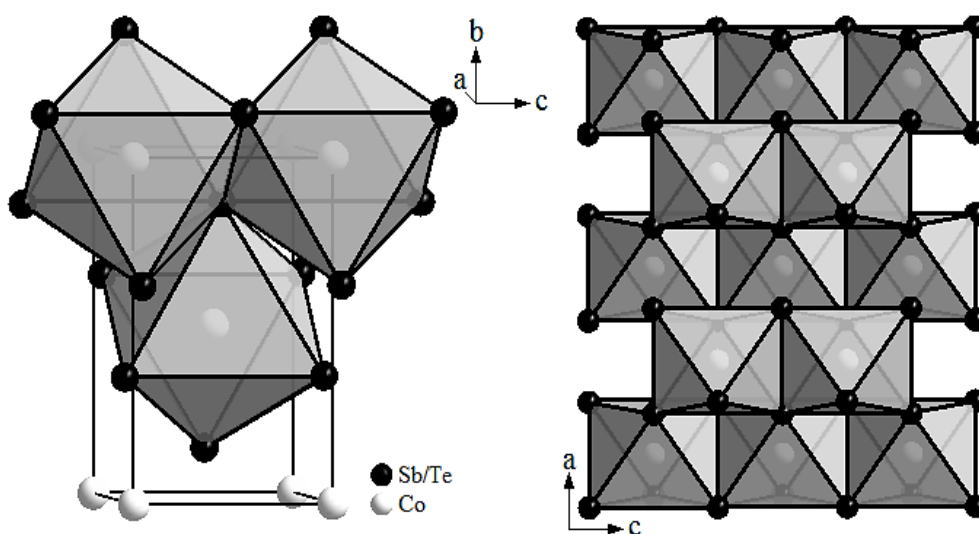


Abbildung 96: Links: Elementarzelle des ungeordneten Strukturmodells mit angedeuteter Polyederverknüpfung. Rechts: Verknüpfungsweise der [Sb_{6-x}Te_x] Oktaeder um Co.

Im ungeordneten Strukturmodell mit Markasit Struktur wird angenommen, dass Sb- und Te-Atome statistisch über die Anionenplätze verteilt sind. Damit ist Kobalt oktaedrisch von sechs Tellur- bzw. Antimon-Atomen statistisch umgeben, wohingegen Tellur und Antimon tetraedrisch von drei Kobalt- und einem Tellur- bzw. Antimon-Atom koordiniert sind. Dies ermöglicht statistisch verteilt Sb-Sb-, Te-Te- und Sb-Te-Hanteln. Die Struktur beinhaltet sowohl Kanten- als auch Eckenverknüpfung der Anionen Polyeder, sodass jedes Oktaeder zwei Kanten (äquatorial) und zusätzlich dazu acht Ecken mit weiteren $[\text{Sb}_{6-x}\text{Te}_x]$ Einheiten teilt. Im Gegensatz zum ungeordneten Modell von NiGeAs werden die Oktaeder an den beiden kurzen Seiten der Viereckfläche kantenverknüpft. Es resultiert ein dreidimensionales Netzwerk aus in Reihe verknüpften Oktaedern die sich in Schichten mit der Stapelfolge AB anordnen. Von diesem Modell ausgehend können ternäre Ordnungsvarianten gebildet werden, indem die Symmetrie erniedrigt und die statistisch besetzten Hanteln systematisch durch Sb und Te substituiert werden. Im Folgenden werden die Strukturen der mit Hilfe von VASP berechneten ternären Ordnungsvarianten von CoSbTe mit den Raumgruppen 31, 31 (Aufstellung *a*), 14 und 4 vorgestellt. Die energetische Stabilität der einzelnen Strukturtypen ist in **Abbildung 97** schematisch als Energie-Volumen Diagramm dargestellt.

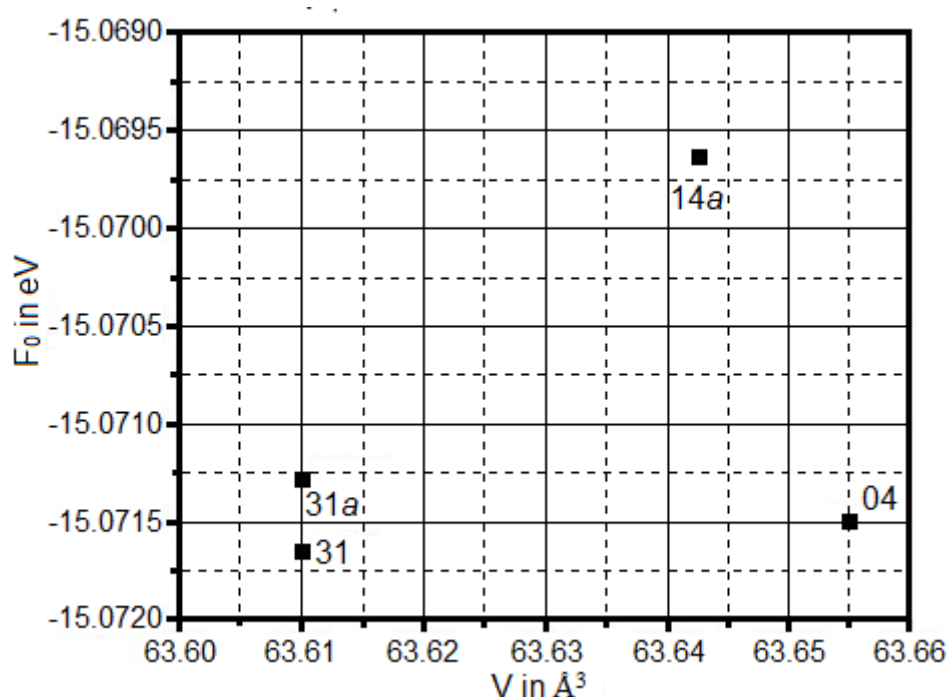


Abbildung 97: Energie-Volumen Diagramm der aus VASP Daten berechneten Strukturtypen für CoSbTe. Das Volumen ist auf $Z = 1$ normiert (Eigene Darstellung nach KLOPPER).¹⁶⁰

Die vier Ordnungsvarianten liegen energetisch nahe beieinander, wobei das Modell mit RG31 als stabilste Struktur vorausgesagt wird. Dies konnte mit Hilfe der Pulverdiffraktometrie bestätigt werden, da das simulierte Reflexmuster der energetisch minimal höher liegenden

Struktur mit RG31 (Aufstellung *a*) die größte Übereinstimmung mit dem experimentellen Pulverdiffraktogramm von CoSbTe zeigt. In **Tabelle 43** sind u.a. die Gitterparameter, Zellvolumina und Formeleinheiten pro Zelle für die ternären Ordnungsvarianten und falls vorhanden von einem publizierten Beispiel innerhalb des Systems *MAX* aufgelistet.

Tabelle 43: Vergleich der Gitterparameter der berechneten ternären Varianten mit experimentell gefundenen Daten. * Berechnete Strukturtypen.

Formel	RG	<i>a</i> [Å]	<i>b</i> [Å]	<i>c</i> [Å]	$\alpha \neq 90^\circ$	V [Å ³]	Z
Einkristall	58	5.2561(11)	6.2412(12)	3.8022(8)	-	124.70	2
CoSb ₂	58	5.596	6.373	3.370	-	120.19	2
CoTe ₂	58	5.326	6.321	3.905	-	131.53	2
Einkristall	31	3.8022(1)	5.2561(1)	6.2412(2)	-	124.72	2
CoSbTe*	31 (<i>a</i>)	3.8604	5.2835	6.2480	-	127.43	2
CoSbTe*	31	3.8620	6.2555	5.2694	-	127.30	2
CoSbS ¹⁰⁸	31	4.873(2)	5.852(3)	3.608(1)	-	102.89	2
CoSbTe*	14	6.5380	6.2503	6.5267	$\beta = 107.35$	254.57	4
FeAsS ¹¹²	14	5.7612(8)	5.6841(7)	5.7674(8)	$\beta = 111.72$	175.46	4
CoSbTe*	4	5.2801	6.2491	3.8584	$\beta = 90.00$	127.31	2
CoAsS ¹¹⁴	4	4.661(2)	5.602(2)	3.411(1)	$\beta = 90.03$	87.46	2

Die Gitterparameter der Strukturtypen mit den Raumgruppen 31 und 31 (Aufstellung *a*) mit Z = 2 werden im Vergleich zu den experimentell bestimmten Werten etwas überschätzt und stimmen dennoch relativ gut mit diesen überein. Die für die Strukturtypen mit Raumgruppe 31 und 31 (Aufstellung *a*) berechneten optimierten Atompositionen sind in **Tabelle 44** im Vergleich zu den experimentellen Werten des Strukturmodells mit Raumgruppe 31 aufgelistet.

Tabelle 44: Durch DFT Rechnungen optimierte Lageparameter für CoSbTe in den Modellen mit Raumgruppe 31.

	x	y	z		x	y	z		x	y	z
<u>RG31</u>				<u>RG31 (<i>a</i>)</u>				<u>Exp.</u>			
Co	0	0.25160	0.99680	Co	0	0.25260	0.99520	Co	0	0.25013	0.99270
Sb	0	0.10660	0.22490	Sb	0	0.02210	0.36180	Sb	0	0.03074	0.35366
Te	0	0.38570	0.77830	Te	0	0.46840	0.64110	Te	0	0.46720	0.63156

Strukturell gemeinsam haben alle berechneten Strukturtypen die Verknüpfungsweise (zwei gemeinsame Kanten und achte geteilte Ecken) der Anionen Oktaeder analog zu Markasit. Für die Modelle mit RG31, RG14 und RG4 werden die As und Ge Atome derart angeordnet, dass jeweils drei As bzw. Ge eine Dreiecksfläche der Oktaeder bilden, wobei im Fall des Modells mit RG14 homoatomare Kanten und alternierende Ge bzw. As Oktaederspitzen innerhalb der Schichten mit Kantenverknüpfung gebildet werden. Eine Darstellung der Polyederverknüpfung

von CoSbTe in den verschiedenen Strukturen mit RG31 bzw. RG4 im Vergleich mit dem Modell mit RG14 ist in **Abbildung 98** gezeigt.

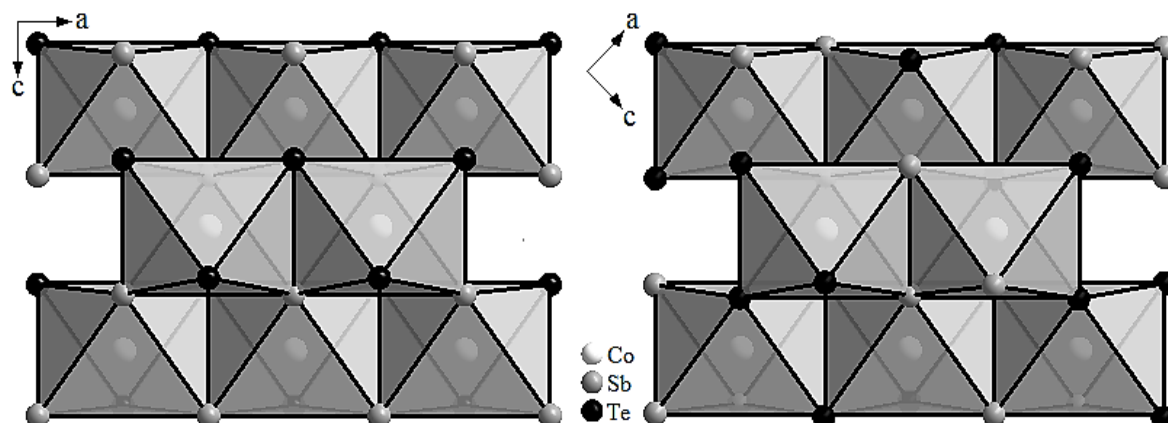


Abbildung 98: Schematische Darstellung des prinzipiellen Verknüpfungsmusters von CoSbTe in den verschiedenen Strukturen mit RG31 (Aufstellung a) bzw. 4 (links) und der RG14 (rechts).

Aufgrund der Gemeinsamkeiten fällt eine Unterscheidung dieser Strukturen anhand von Anionen Polyedern schwer, weshalb zur Beschreibung erneut das zweidimensionale Projektionsschema basierend auf der relativen Orientierung der heteroatomaren Hanteln zueinander eingesetzt wird. In **Abbildung 99** werden die Elementarzellen der verschiedenen Modelle mit eingezeichneten Hanteln und die daraus resultierenden zweidimensionalen Projektionsschemata dargestellt. Die Strukturvariante mit der Raumgruppe 31 enthält zwei der acht möglichen Orientierungen und kann dem Costibit Typ zugeordnet werden. Analog zu Markasit bildet sich eine Schichtstruktur (Stapelfolge AB) mit gleich orientierten Hanteln innerhalb der jeweiligen Schichten. Das Modell mit RG14 nimmt die Struktur des Arsenopyrits ein und beinhaltet vier unterschiedliche Vorzugsrichtungen. Im Gegensatz zur Ordnungsvariante mit RG31 werden Schichten mit einer AB Stapelfolge aus jeweils zwei antiparallel angeordneten Anionen Hanteln gebildet. Die Struktur mit RG4 weist zwei der acht möglichen Orientierungen für heteroatomare Hanteln auf und kann aus CoSb_2 ($P2_1/c$) durch systematische Substitution der homoatomaren $[\text{Sb}_2]^{2-}$ Einheiten erhalten werden. Es wird analog zu Markasit eine Schichtstruktur aus parallel angeordneten heteroatomaren Hanteln mit der Schichtfolge AB gebildet. Die Struktur von RG14 unterscheidet sich aufgrund der antiparallelen Anordnung der Hanteln innerhalb der Schichten durch zwei unterschiedliche Vorzugsrichtungen von der Struktur mit RG4.

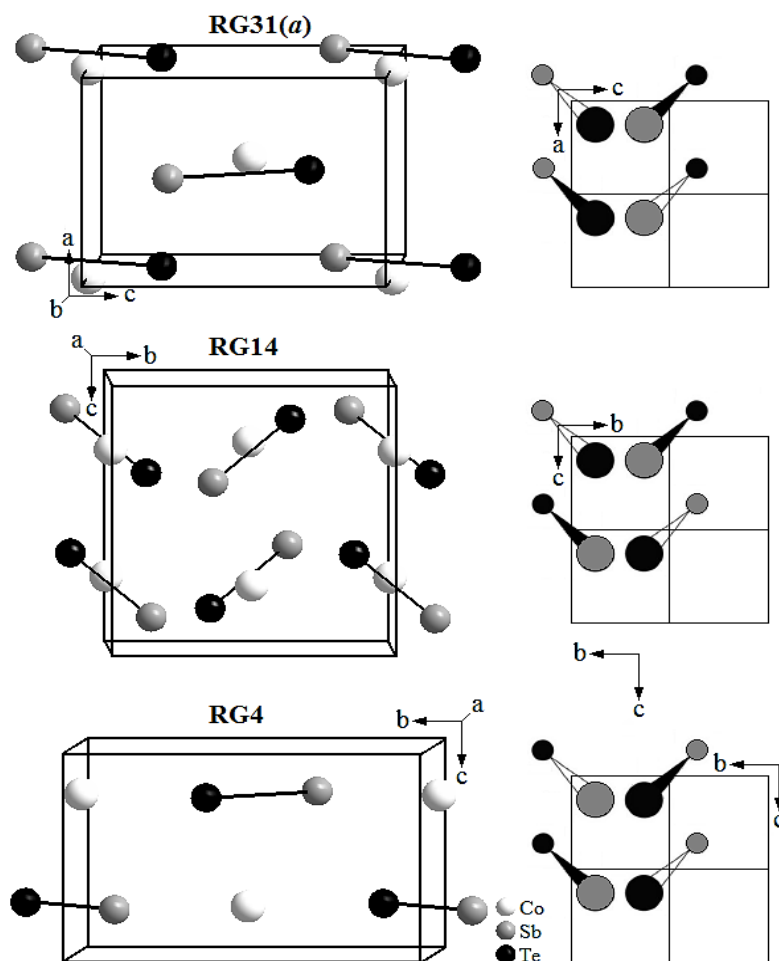


Abbildung 99: Schematische Darstellung der Elementarzellen von CoSbTe mit eingezeichneten Anionen Hanteln in den Strukturmodellen mit den Raumgruppen 31(a), 14 und 4, sowie daraus resultierende zweidimensionale Projektionsschemata.

In **Tabelle 45** sind die interatomaren Abstände der verschiedenen Strukturtypen im Vergleich zu den Werten aus den verschiedenen Modellen der Einkristallstrukturanalyse aufgeführt.

Tabelle 45: Interatomare Abstände der ersten Koordinationssphäre der Strukturmodelle im Vergleich zu den berechneten ternären Varianten und CoTe₂.

	Exp. RG58	Exp. $Pmn2_1$	CoTe ₂	RG31 (a)	RG31	RG14	RG4
$d_{\text{Te-Te}} [\text{\AA}]$	2.8753(4)	3.6703(1)	2.9164(3)	3.6873	3.5659	3.4353	3.6879
$d_{\text{Sb-Te}} [\text{\AA}]$	-	2.8759(1)	-	2.9335	2.9302	2.9316	2.9300
$d_{\text{Sb-Sb}} [\text{\AA}]$	-	3.6683(1)	-	3.6796	3.5283	3.3486	3.6795
$d_{\text{Co-Sb}} [\text{\AA}]$	-	2.5307(1)	-	2.5413	2.5427	2.5394	2.5412
$d_{\text{Co-Sb}} [\text{\AA}]$	-	2.5587(1)	-	2.5750	2.5699	2.5650	2.5748
$d_{\text{Co-Sb}} [\text{\AA}]$	-	-	-	-	-	2.5658	-
$d_{\text{Co-Te}} [\text{\AA}]$	2.5287(4)	2.5264(1)	2.5820(2)	2.5424	2.5443	2.5444	2.5420
$d_{\text{Co-Te}} [\text{\AA}]$	2.5612(4)	2.5636(1)	2.5997(4)	2.5737	2.5747	2.5771	2.5727
$d_{\text{Co-Te}} [\text{\AA}]$	-	-	-	-	-	2.5840	-
$d_{\text{Co-Co}} [\text{\AA}]$	3.8022(8)	3.8022(1)	3.900(1)	3.8604	3.8620	3.8518	3.8584

Die berechneten interatomaren Abstände der Strukturvariante mit der Raumgruppe 31 (Aufstellung *a*) passen gut zu den durch Einkristallstrukturanalyse (Exp. $Pmn2_1$) ermittelten Werten, wobei diese etwas überschätzt werden. Die interatomaren Abstände sind damit ein weiterer Hinweis für die Bildung der ternären Verbindung CoSbTe mit Costibit Struktur und Raumgruppe $Pmn2_1$ (31). Auch der Vergleich mit dem ungeordneten Modell mit nur einer Antimon- bzw. Tellurlage, kann Rückschlüsse auf eine ternäre geordnete Variante liefern. Die Te-Te Distanzen der berechneten Varianten sind deutlich länger als die des ungeordneten Modells, weshalb homoatomare Hanteln ausgeschlossen werden können. Wohingegen die Sb-Te Abstände der heteroatomaren Hanteln innerhalb der berechneten Strukturen gut mit dem empirischen Te-Te Abstand des ungeordneten Modells übereinstimmt. Die Gegenüberstellung der Co-Co Distanzen zeigt, dass für die ternären Strukturmodelle ein zur Einkristallstrukturanalyse bzw. binären CoTe₂ vergleichbarer Abstand berechnet werden konnte. Ebenso können im Vergleich mit bereits publizierten Distanzen, den empirischen Daten entsprechende Werte gefunden werden. So liegen die Co-Te Abstände u.a. von CoGeTe (2.570-2.599 Å) einer Verbindung innerhalb der Pyrit-Markasit Strukturfamilie oder dem Skutterudit Co₂Sn₃Te₃ (2.566-2.595 Å) im Bereich der experimentellen und berechneten Daten.^{132, 182} Die Co-Sb Distanzen innerhalb der [Sb₃Te₃]-Oktaeder passen beispielsweise zu den Werten der [Sb₆] bzw. [S₃Sb₃] Koordination um Co im binären CoSb₂ (2.508-2.527 Å) respektive ternären CoSbS (2.525-2.553 Å).^{108, 174} Die Bindungslänge der berechneten Sb-Te Hanteln ist teilweise deutlich kürzer als in binären Verbindungen wie Sb₂Te₃ (2.979 Å und 3.168 Å), wohingegen der experimentell bestimmte Sb-Te Abstand (2.875 Å) im Einklang mit den Daten der ternären Phase PdSbTe (2.879 Å) steht, die in der Ullmannit Struktur kristallisiert und damit zu den Pyrit-Markasit Strukturtypen gehört.^{100, 183}

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Ordnungsvariante mit der Raumgruppe 31 (Aufstellung *a*) für eine formale Zusammensetzung von CoSbTe ein passendes Strukturmodell in Übereinstimmung mit den experimentell gefundenen Daten bildet. Trotzdem sollten für eine exakte Aufklärung bzw. zur Bestätigung von Struktur und Zusammensetzung in Zukunft andere Charakterisierungsmethoden wie Neutronenbeugung zum Einsatz kommen.

3.6.6 Bandstruktur von CoSbTe

In **Abbildung 100** ist die skalar-relativistisch berechnete Bandstruktur von CoSbTe für das vorhergesagte Strukturmodell mit der Raumgruppe 31 (Aufstellung *a*) dargestellt, um Rückschlüsse auf das elektronische Verhalten und die Eignung als thermoelektrisches Material zu erhalten.

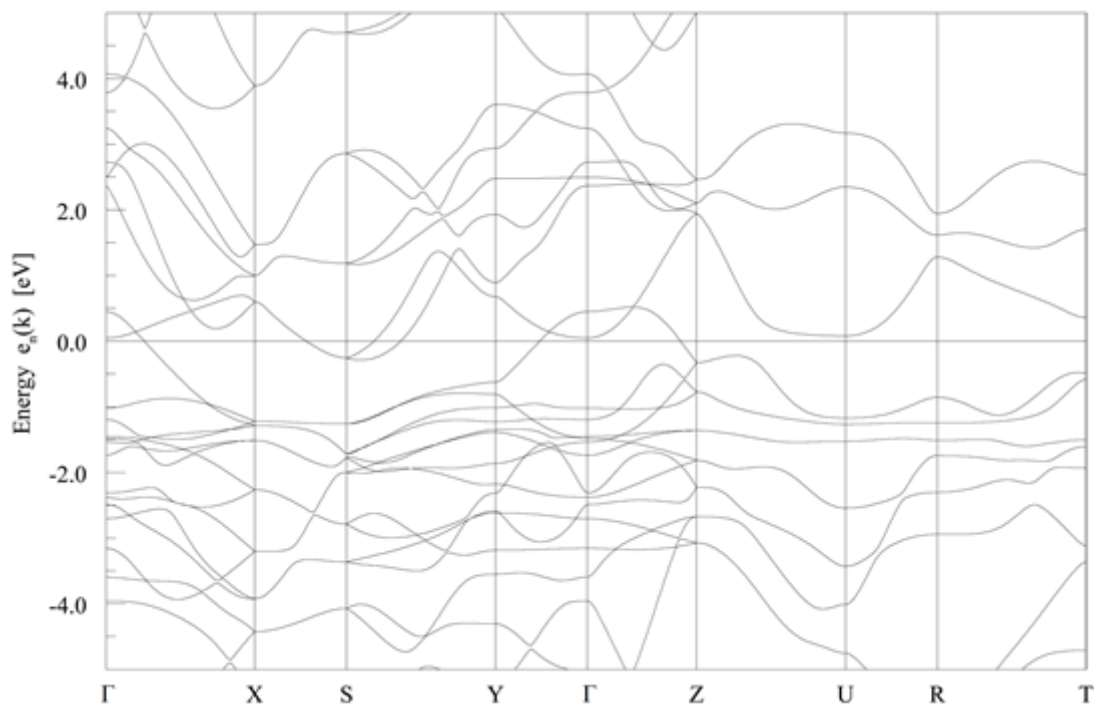


Abbildung 100: Skalar-relativistische Bandstruktur von CoSbTe mit Costitbit Struktur und Raumgruppe $Pmn2_1$ (31, Aufstellung *a*) (i. Z. von KLOPPER erstellt).¹⁶⁰

Da CoSbTe isoelektronisch zu FeS₂ (20 VE) ist, ist in der Bandstruktur eine Bandlücke angedeutet. Allerdings schneiden Valenz- und Leitungsband das Fermi-niveau an einigen Stellen. Das lässt auf metallisches Verhalten, schwachen Paramagnetismus und dementsprechend schlechte thermoelektrische Eigenschaften schließen.

3.6.7 Rasterelektronenmikroskopie und EDX Messungen an CoSbTe

Für die Phasenanalyse und zur Untersuchung der Morphologie wurde ein Rasterelektronenmikroskop JCM-6000 NEOSCOPTM (JEOL) mit integrierter EDX-Einheit JED-2200 (JEOL) eingesetzt. In **Abbildung 101** ist eine REM Aufnahme (inkl. Vergrößerung und Skala) von CoSbTe dargestellt. Die pulverförmige Probe besteht zum Großteil aus sehr kleinen relativ unregelmäßig geformten Teilchen. Außerdem können kaum bzw. keine unterschiedlichen Graustufen erkannt werden, was die Ergebnisse der Pulverdiffraktometrie bestätigen.

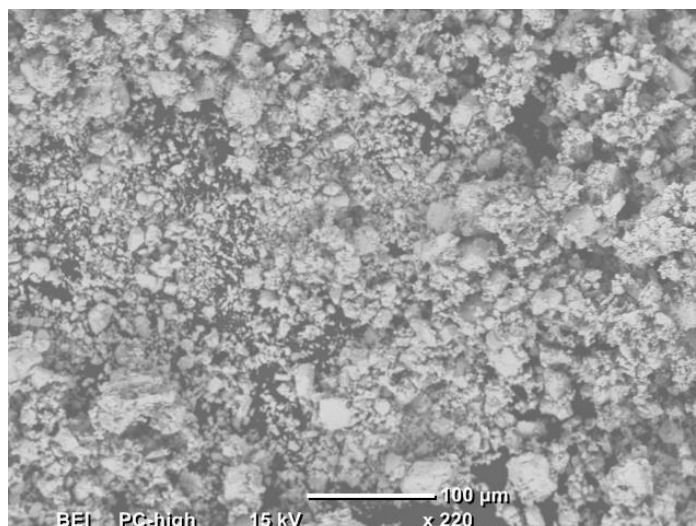


Abbildung 101: REM Aufnahme des Ansatzes CoSbTe.

In **Tabelle 46** sind die Ergebnisse der EDX Messung an drei verschiedenen Punkten im Vergleich zu den idealen Werten für die Formale Zusammensetzung CoSbTe aufgelistet.

Tabelle 46: Ergebnisse der EDX-Messung an einer Pulverförmigen Probe von CoSbTe.

Element	Massen-%	Massen-% ideal	Atom-%	Atom-% ideal
Co	17.54	19.11	31.04	33.33
Sb	40.65	39.49	34.80	33.33
Te	41.81	41.38	34.16	33.33
Co	19.17	19.11	33.43	33.33
Sb	38.17	39.49	32.21	33.33
Te	42.66	41.38	34.35	33.33
Co	18.65	19.11	32.66	33.33
Sb	39.50	39.49	33.49	33.33
Te	41.85	41.38	33.85	33.33

Die experimentell bestimmten Massen- und Atomanteile stimmen gut mit den idealen Werten für CoSbTe überein und liegen innerhalb der für EDX-Messungen akzeptablen Abweichung. Diese können vor allem auf die punktuelle Messmethode und den damit einhergehenden Problemen mit pulverförmigen Proben zurückgeführt werden. Für CoSbTe kann damit die Zusammensetzung aus der Einkristallstrukturanalyse bestätigt werden, wobei eine geringe Phasenbreite nicht ausgeschlossen werden darf.

4. Thermoelektrische Messungen an Verbindungen mit Shandit

Struktur und der allgemeinen Formel $M_3A_2X_2$ ($M = Ni, A = In, Pb$ und $X = S, Se$)

Dieses Kapitel handelt von ternären metallreichen Chalkogeniden der allgemeinen Zusammensetzung $M_3A_2X_2$ und ihren thermoelektrischen Eigenschaften. $M_3A_2X_2$ -Verbindungen stellen seit Jahren einen Schwerpunkt der Forschung des AK WEIHRICH dar. Aufgrund von Überlegungen zur Bindung werden diese Verbindungen oft auch mit der allgemeinen Formel $A_2M_3X_2$ beschrieben. In der vorliegenden Arbeit werden sie im Phasendiagramm neben Pyrit- und Markasit-artigen MAX -Verbindungen und Skutterudit-artigen Verbindungen $M_2A_3X_3 = M_{2/3}AX$ als dritte Gruppe $M_3A_2X_2 = M_{3/2}AX$ entlang der Verbindungslinie von M und AX behandelt. Die Verbindungen gehen auf die Minerale Parkerit (monoklin, $Ni_3Bi_2S_2$) und Shandit (triklin, $Ni_3Pb_2S_2$) zurück, die 1936 von SCHOLTZ bzw. 1949 von RAMDOHR entdeckt wurden.¹⁸⁴⁻¹⁸⁵ Später konnten ähnliche Minerale und synthetisch hergestellte Verbindungen mit unterschiedlichen Zusammensetzungen gefunden werden. Am AK WEIHRICH wurden sie als Halbantiperowskite systematisiert. So lassen sich verschiedene $M_3A_2X_2$ Strukturen ähnlich zu den in dieser Arbeit ebenfalls behandelten MAX -Verbindungen von einem Aristotyp ableiten. Der Aristotyp ist in diesem Fall der Antiperowskit Ni_3MgC , der erstmals in den 1950er von SCHEIL, HÜTTER und STADELMAIER dargestellt wurde und an dem 2001 von HE et al. Supraleitung unterhalb von 8 K festgestellt wurde.¹⁸⁶⁻¹⁸⁸ Die Strukturen des trigonalen Shandits, des monoklinen supraleitenden Parkerits und des kubischen topologischen Metalls $Pd_3Bi_2S_2$ lassen sich als Ordnungsvarianten vom Antiperowskit ableiten, wenn ein Teil der M -Lagen unbesetzt bleibt. Innerhalb der Shandite konnten im System $Co_3Sn_{2-x}In_xS_2$ der halbmetallische Ferromagnet $Co_3Sn_2S_2$, sowie ein Metall-Halbleiter-Übergang und demzufolge thermoelektrische Eigenschaften entdeckt werden.^{21, 189-190}

Die historische Entwicklung von der Entdeckung des Parkerit und Shandit bis hin zu neuen Forschungsergebnissen wurde jüngst in einem Übersichtsartikel zusammengefasst, an dem der Autor dieser Arbeit wesentlich beitrug.²⁴ Der interessierte Leser sei darauf verwiesen. Im Folgenden werden neue Ergebnisse zu thermoelektrischen Eigenschaften von Shandit-artigen Verbindungen vorgestellt.

4.1 Überblick zum Shandit und Konzept der Halbantiperowskite (HAP)

Innerhalb des ternären Phasensystems MAX (M = Gruppe 8-10, A = Hauptgruppe 3-5 und X = Chalkogen) treten die Verbindungen mit der allgemeinen Formel $M_3A_2X_2$ bei der Produktbildung in direkte Konkurrenz zu den im vorangehenden Kapitel besprochenen Verbindungen mit der formalen Zusammensetzung MAX . Strukturell können diese Verbindungen von der wichtigen und von vielen Forschungsgruppen intensiv untersuchten Perowskit Strukturfamilie abgeleitet werden, woraus WEIHRICH das Konzept des Halbantiperowskits (HAP) für Phasen mit der Zusammensetzung $M_3A_2X_2$ bzw. $M_{3/2}AX$ entwickelte.^{19, 189, 191-192} Diese Ableitung und die damit einhergehenden strukturellen Beziehungen sind in **Abbildung 102** modellhaft dargestellt.

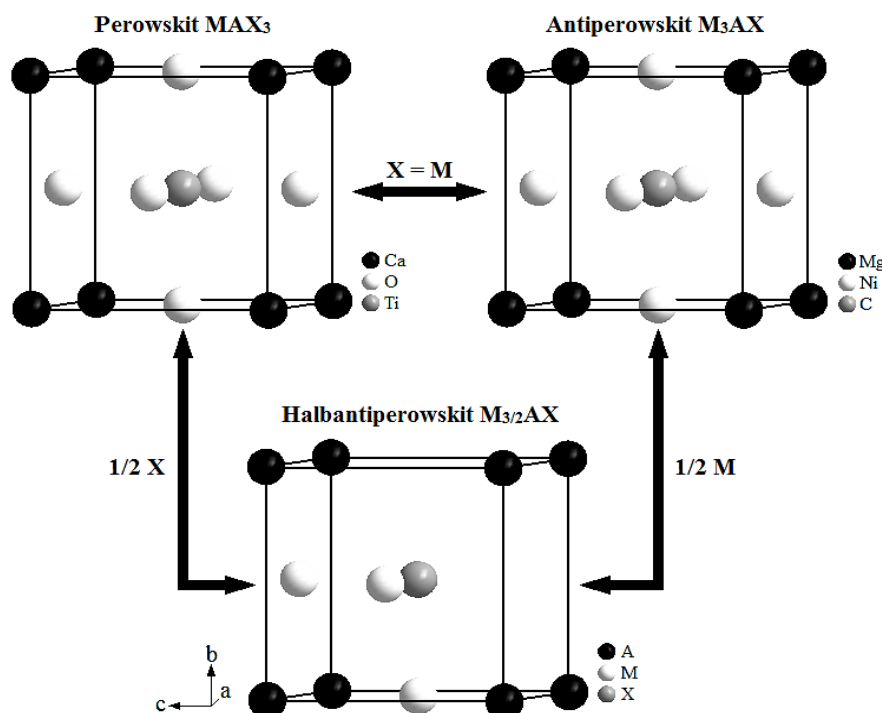


Abbildung 102: Schematische Darstellung der Ableitung des Halbantiperowskit mit der allgemeinen Formel $M_{3/2}AX$ von der Perowskit Struktur (MAX_3).

Ausgangspunkt für die Herleitung ist die (Hochtemperatur-) Struktur des Perowskits ($CaTiO_3$), der in der Raumgruppe $Pm\bar{3}m$ (221) kristallisiert. Darauf folgend wird die Typ-Antityp Beziehung zwischen Perowskit und Antiperowskit (Ni_3MgC) ausgenutzt, indem die Atomlagen des Perowskits systematisch in der Art substituiert werden, dass Nickel die Sauerstoffatome, Magnesium die Calciumlage und Kohlenstoff das Titan ersetzt. Um letztendlich den Halbantiperowskit zu erhalten, wird in diesem nur die Hälfte der Nickellage des Antiperowskits besetzt. Alternativ dazu kann der HAP als kubisch innenzentrierte Zelle (vgl. CsCl Typ), bei der die Hälfte der Flächenmitten der Würfel mit Übergangsmetallatomen besetzt ist,

beschrieben werden. Zur Beschreibung von Ordnungsvarianten wird eine $2 \times 2 \times 2$ Superzelle benötigt, woraus unterschiedliche Strukturen wie beispielsweise der Shandit $\text{Ni}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$ ($R\bar{3}m$), der Parkerit $\text{Ni}_3\text{Bi}_2\text{S}_2$ ($C2/m$) oder $\text{Pd}_3\text{Bi}_2\text{S}_2$ ($I2_13$) resultieren. Dabei bleibt das kubisch innenzentrierte Gitter aus AX Atomen bei allen bestehen und lediglich die Besetzung der Flächenmitten wird variiert.¹⁹²⁻¹⁹³ Zur Unterscheidung werden ebendiese $2 \times 2 \times 2$ Superzellen des kubisch innenzentrierten Gitters innerhalb der jeweiligen Verbindung des HAP Modells betrachtet und die Verknüpfung der verzerrt oktaedrischen Koordination (A_4X_2) des Übergangsmetalls bzw. der mit M besetzten Flächen miteinander verglichen (siehe **Abbildung 103**).

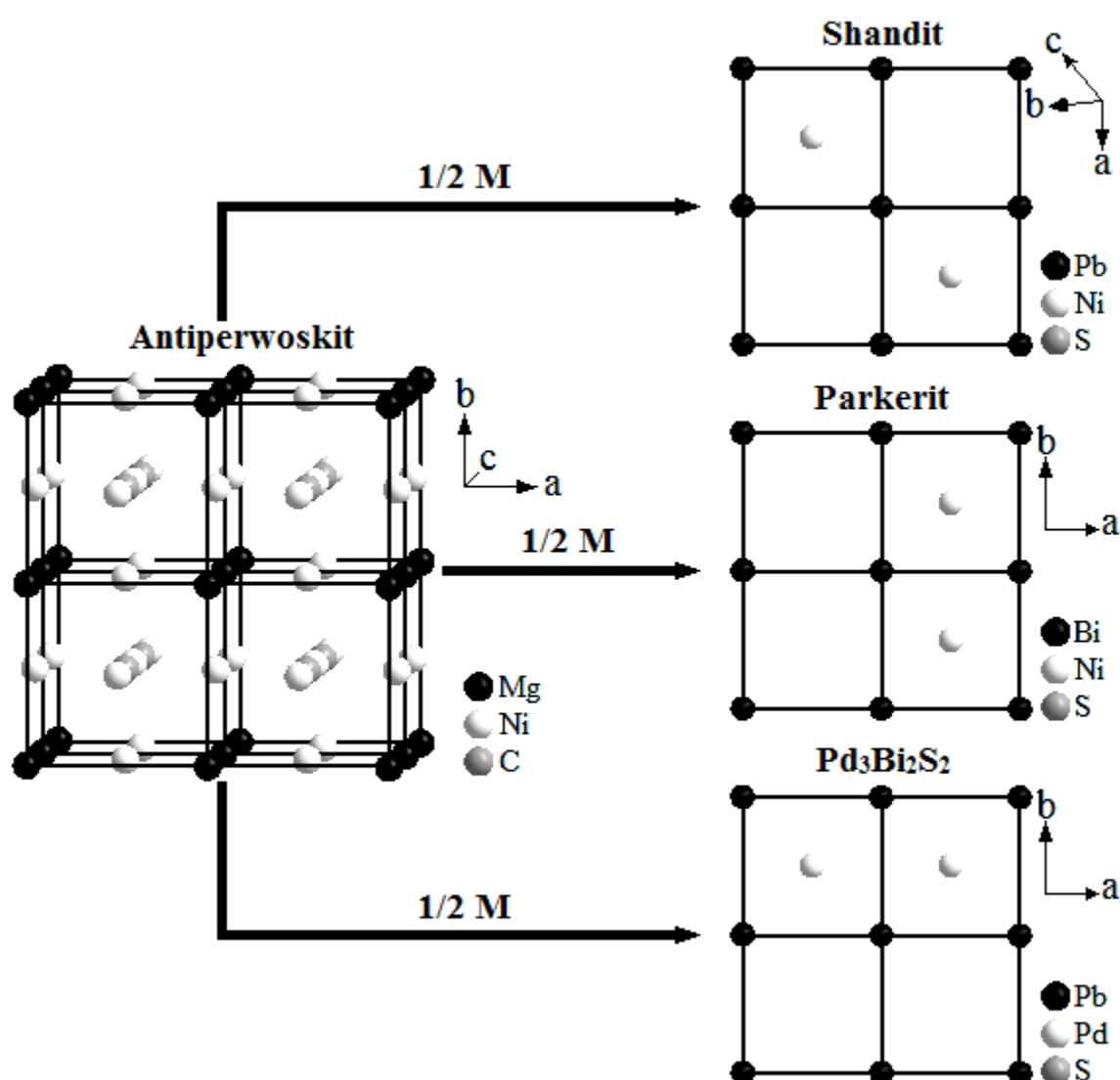


Abbildung 103: Schematische Darstellung zur Unterscheidung der Ordnungsvarianten des HAP anhand von Flächen einer kubisch innenzentrierten $2 \times 2 \times 2$ Superzelle.

In der monoklinen Parkerit Struktur ($C2/m$) und im kubischen $\text{Pd}_3\text{Bi}_2\text{S}_2$ ($I2_13$) sind die besetzten Flächen kantenverknüpft, wohingegen die Struktur des trigonalen Shandit ($R\bar{3}m$) Eckenverknüpfung aufweist. Die Verbindungsklasse $\text{M}_3\text{A}_2\text{X}_2$ hat in den letzten Jahren und Jahrzehnten, aufgrund ihrer breit gestreuten Eigenschaften der verschiedenen Zusammensetzungen und der strukturellen Verwandtschaft zu Perowskiten, großes Interesse geweckt. Darunter fallen beispielsweise Halbleiter mit kleinen Bandlücken für thermoelektrische Anwendungen¹⁹⁴⁻¹⁹⁶, supraleitfähige Materialien wie $\text{Ni}_3\text{Bi}_2\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$) oder $\text{Rh}_3\text{Bi}_2\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$)^{22-23, 197}, magnetische Eigenschaften von halbmagnetischen Ferromagneten^{191, 196} sowie möglicherweise katalytisch aktive Verbindungen.¹⁹⁸⁻¹⁹⁹ Die in diesem Kapitel untersuchten Verbindungen kristallisieren ausschließlich im Shandit Typ, weswegen auf die anderen Ordnungsvarianten im weiteren Verlauf nicht mehr eingegangen wird.

Die Verbindung $\text{Ni}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$ wurde erstmals in den 1940er Jahren von DU PREEZ synthetisch dargestellt, wobei noch eine isotype Mischkristallreihe $\text{Ni}_3\text{Pb}_x\text{Bi}_{2-x}\text{S}_2$ angenommen wurde.²⁰⁰ RAMDOHR entdeckte in tasmanischen Erzproben (Heazlewoodit) eine Verbindung dieser Zusammensetzung, erkannte die abweichende trigonale Symmetrie und beschrieb es als eigenständiges Mineral nach dem Petrologie-Professor S. J. SHAND^{184, 200} RAMDOHR beschrieb ebenso die Kristallstruktur, die zusammen mit PEACOCK und MCANDREW aufgeklärt wurde. Sie kann mit einer trigonalen Zelle der Raumgruppe $R\bar{3}m$ ($a = 5.576 \text{ \AA}$ und $\alpha = 60^\circ$, $Z=1$) oder mit hexagonaler Aufstellung ($a = 5.576 \text{ \AA}$, $c = 13.658 \text{ \AA}$, $Z = 3$) beschrieben werden.²⁰¹ In **Tabelle 47** und **Tabelle 48** sind die bisher bekannten Verbindungen mit Shandit- und der Vollständigkeit halber Parkerit- und $\text{Pd}_3\text{Bi}_2\text{S}_2$ Struktur aufgelistet.

Tabelle 47: Auflistung der bekannten und veröffentlichten Verbindungen mit Shandit Struktur. *Berechnet

	$a = b [\text{\AA}]$	$c [\text{\AA}]$	$V [\text{\AA}^3]$		$a = b [\text{\AA}]$	$c [\text{\AA}]$	$V [\text{\AA}^3]$
$\text{Co}_3\text{In}_2\text{S}_2$ ¹⁸⁹	5.315	13.659	334.16	$\text{Ni}_3\text{In}_2\text{S}_2$ ¹⁹	5.371	13.563	338.84
$\text{Co}_3\text{InSnS}_2$ ¹⁸⁹	5.312	13.476	329.31	$\text{Ni}_3\text{In}_2\text{Se}_2$ ²⁰²	5.417	14.204	361.00
$\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ ¹⁸⁹	5.367	13.176	328.81	$\text{Ni}_3\text{Tl}_2\text{S}_2$ ²⁰³	5.471	13.849	359.01
$\text{Rh}_3\text{In}_2\text{S}_2$ ²⁰⁴	5.593	13.595	368.43	$\text{Ni}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ ²⁰⁵	5.460	13.188	340.56
$\text{Rh}_3\text{Tl}_2\text{S}_2$ ²⁰⁴	5.636	13.947	383.67	$\text{Ni}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$ ²⁰¹	5.576	13.658	367.76
$\text{Rh}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ ²⁰⁴	5.626	13.306	364.86	$\text{Ni}_3\text{Pb}_2\text{Se}_2$ ²⁰⁶	5.616	14.286	390.30
$\text{Rh}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$ ²⁰⁴	5.701	13.794	388.34	$\text{Pd}_3\text{Tl}_2\text{S}_2$ ²⁰²	5.794	14.025	407.75
$\text{Rh}_3\text{PbInS}_2$ ²⁰⁷	5.620	13.690	374.46	$\text{Pd}_3\text{Tl}_2\text{Se}_2$ ²⁰²	5.773	14.782	426.70
$\text{Rh}_3\text{Pb}_2\text{Se}_2$ ²⁰⁷	5.800	13.920	405.53	$\text{Pd}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$ * ¹⁹²	5.880	13.701	410.40
				$\text{Pd}_3\text{Pb}_2\text{Se}_2$ ²⁰⁸	5.888	14.601	438.38

Tabelle 48: Auflistung der bekannten und veröffentlichten Verbindungen mit Parkerit-Struktur und abweichenden Raumgruppen.

Parkerit ($C2/m$)	a [\AA]	b [\AA]	c [\AA]	$\alpha \neq 90^\circ$	V [\AA^3]
$\text{Rh}_3\text{Bi}_2\text{S}_2^{204}$	11.277	8.370	7.932	$\beta = 133.29$	544.97
$\text{Rh}_3\text{Bi}_2\text{Se}_2^{209}$	11.425	8.371	8.221	$\beta = 133.19$	572.12
$\text{Ni}_3\text{Bi}_2\text{S}_2^{193}$	11.066	8.085	7.965	$\beta = 134.00$	512.61
$\text{Ni}_3\text{Bi}_2\text{Se}_2^{210}$	11.224	8.188	8.100	$\beta = 133.24$	542.29
$\text{Pd}_3\text{Bi}_2\text{S}_2^{211}$	11.745	8.312	8.306	$\beta = 134.99$	573.47
$\text{Pd}_3\text{Bi}_2\text{Se}_2^{211}$	11.737	8.431	8.415	$\beta = 133.88$	600.21
$\text{Pd}_3\text{Bi}_2\text{S}_2$ ($I2_13$) ²¹²	8.309	8.309	8.309	-	573.79
$\text{Pt}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$ ($P2_1/m$) ²⁰⁹	7.521	5.572	7.440	$\beta = 107.46$	297.40
$\text{Pt}_3\text{Pb}_2\text{Se}_2$ ($Cmcm$) ²⁰⁹	12.306	8.960	5.569	-	614.05

4.2 Struktur des Minerals Shandit

Verbindungen wie die namensgebende Zusammensetzung $\text{Ni}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$ mit Shandit Struktur kristallisieren trigonal in der Raumgruppe $R\bar{3}m$ mit vier kristallographisch unterschiedlichen Lagen, wobei zwei unterschiedliche Aufstellungen (hexagonal-rhomboedrisch bzw. trigonal-primitiv) möglich sind. In **Abbildung 104** ist die Elementarzelle von Shandit in hexagonaler Aufstellung mit angedeuteten Koordinationspolyedern inkl. HAP Einheit schematisch dargestellt.

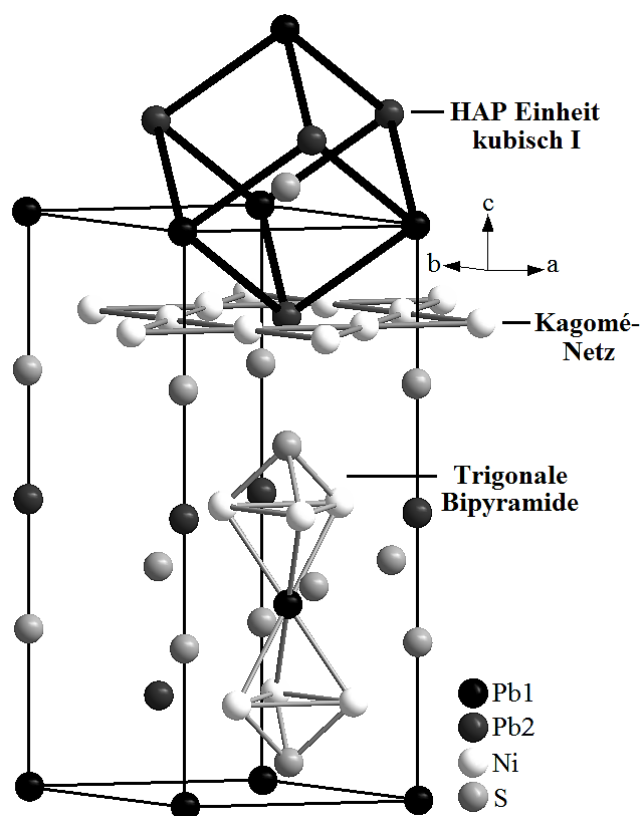


Abbildung 104: Elementarzelle von Shandit in hexagonaler Aufstellung.

Die Übergangsmetallatome besetzen die Wyckoff Lage $9d$ ($1/2, 0, 1/2$) und bilden Kagomé-Netze aus eckenverknüpften Dreiecken, die in Richtung c -Achse parallel mit der Stapelfolge ABC angeordnet sind. Jedes der M_3 Dreiecke wird entweder ober- oder unterhalb des Kagomé-Netzes von X überkappt. Die A Atome werden in zwei unterschiedliche Lagen aufgeteilt, A1 auf der Wyckoff Lage $3a$ ($0, 0, 0$) und A2 auf $3b$ ($0, 0, 1/2$). A1 liegt zwischen den Kagomé-Netzen in einer trigonal antiprismatischen Koordination, wohingegen A2 innerhalb der Schichten aus M Atomen liegt, woraus eine hexagonal bipyramidale (M_6X_2) Umgebung resultiert. Die X Atome nehmen die Wyckoff Positionen $6c$ ($0, 0, z$) ein, wobei die z Koordinate für verschiedene Proben variiert. Eine detailliertere Beschreibung der Struktur und Koordinationssphären kann in der Literatur gefunden werden.²¹³

4.3 Thermoelektrische Messungen im System $\text{Ni}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$ - $\text{Ni}_3\text{Pb}_2\text{Se}_2$

In diesem Kapitel werden die Synthese, röntgenographische Charakterisierung mittels Pulverdiffraktometrie, mit DFT Rechnungen ermittelte Bandstrukturen und Ergebnisse der thermoelektrischen Messungen mit Hilfe des PPMS an Proben innerhalb des Systems $\text{Ni}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$ - $\text{Ni}_3\text{Pb}_2\text{Se}_2$ mit den formalen Zusammensetzungen $\text{Ni}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$, $\text{Ni}_3\text{Pb}_2\text{Se}_2$ und $\text{Ni}_3\text{Pb}_2\text{SSe}$ vorgestellt.

4.3.1 Untersuchung des ternären Systems $\text{Ni}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$

$\text{Ni}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$ kristallisiert in der Raumgruppe $R\bar{3}m$ mit Shandit Struktur, den Gitterparametern $a = 5.595$ (1) Å, $c = 13.626$ (2) Å, $V = 369.40$ (8) Å³, $Z = 3$ und gab dieser Verbindungsklasse ihren Namen.¹⁹²

Synthese

Für die Synthese von $\text{Ni}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$ wurden die Elemente stöchiometrisch mit einer Genauigkeit von 0.1 mg abgewogen (siehe **Tabelle 61** im **Anhang A.5.1**), in einem Achatmörser gut vermischt und anschließend in einer Quarzglasampulle (Innendurchmesser 8 mm, Wandstärke 1 mm) unter Vakuum abgeschmolzen. Die Ampullen wurden anschließend aufrecht in einem Muffelofen platziert, innerhalb von 24 h auf 970 K erhitzt, bei dieser Temperatur für vier Tage belassen, um anschließend in Eiswasser auf Raumtemperatur abgeschreckt zu werden. Nach dem Zerstoßen des Schmelzregulus wird ein feines graues Pulver erhalten, das zu geeigneten Tabletten für die thermoelektrischen Messungen gepresst werden konnte.

Pulverdiffraktometrie

Zur Überprüfung der Reinheit wurde die Probe mit Hilfe der Pulverdiffraktometrie untersucht. Dazu werden experimentell bestimmte und aus Einkristalldaten mit WINXPOW simulierte Pulverdiffraktogramme miteinander verglichen (siehe **Abbildung 105**).²⁶ Das aus Einkristalldaten (WEIHRICH et al.) simulierte Reflexmuster stimmt mit den experimentell bestimmten Pulverdiffraktogramm überein, wobei keine größeren Abweichungen der Intensität, Multiplizität und Reflexposition festgestellt werden kann.¹⁹² Darüber hinaus können Reflexe der Nebenphase PbS (mit * gekennzeichnet) mit sehr geringer Intensität erkannt werden. Eine vollständig kristallographisch reine Probe konnte nicht synthetisiert werden, weshalb die geringe Menge an Verunreinigung für die thermoelektrischen Messungen in Kauf genommen wurde.

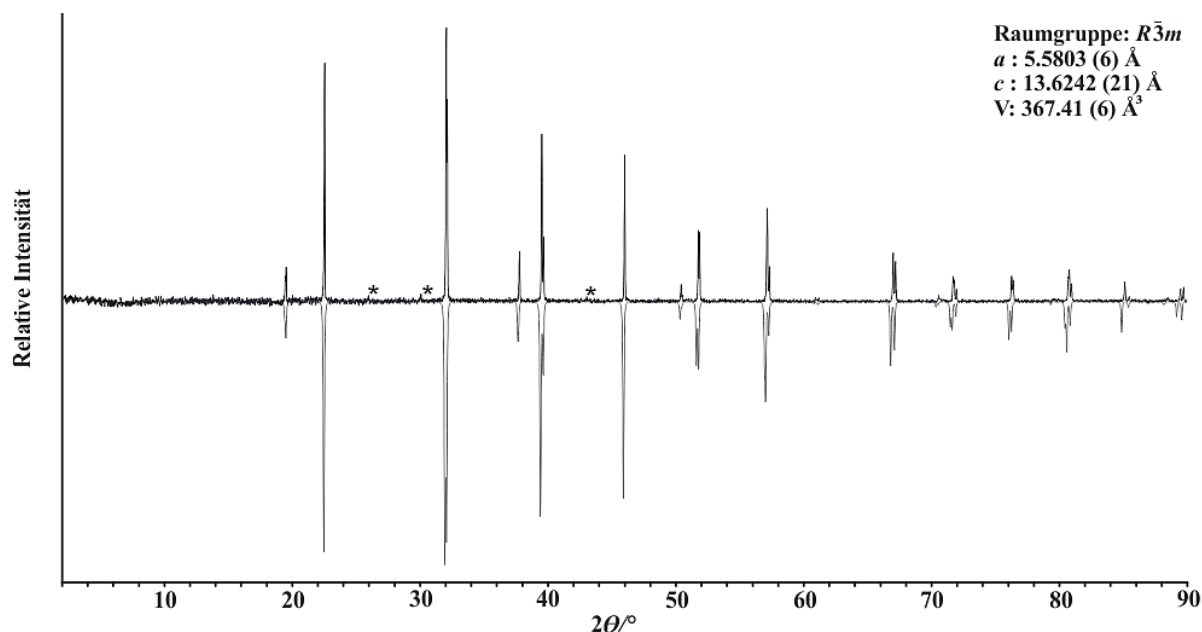


Abbildung 105: Vergleich des experimentellen (oben) und simulierten (unten) Pulverdiffraktogramms von $\text{Ni}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$.

Das Diffraktogramm von $\text{Ni}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$ konnte trigonal in der Raumgruppe $R\bar{3}m$ (166) indiziert und die Gitterparameter zu $a = 5.5803$ (6) Å, $c = 13.6242$ (21) Å und $V = 367.41$ (6) Å³ mit einem „figure of merit“ (FOM) von 35.7 verfeinert werden. Die vollständigen Parameter und Ergebnisse der Indizierung können im **Anhang A.5.2** gefunden werden.

Bandstruktur von $\text{Ni}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$

Die skalar-relativistisch berechnete Bandstruktur für $\text{Ni}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$ ist in **Abbildung 106** dargestellt und kann Aufschluss über die Eignung als thermoelektrisches Material geben. Die elektronische Struktur zeigt, dass Shandit nahe am Halbleiterverhalten liegt, was aus der genäherten Formulierung als $\text{Ni}(0)_3\text{Pb}(+\text{II})_2\text{S}(-\text{II})_2$ mit einer $3d^{10}$ Konfiguration für Nickel und $6s^26p^0$ für $\text{Pb}(+\text{II})$ erwartet werden kann. Tatsächlich besteht das Leitungsband v.a. aus unbesetzten Pb-6p-, das Valenzband aus besetzten S-3p- und Ni-3d-Orbitalen. Aus der Bandstruktur ist ein indirekter Überlapp von VB und LB zu erkennen. In Analogie zu Bi kann auf ein anisotropes Halbmetall geschlossen werden. Damit ist Shandit für thermoelektrische Messungen interessant, da das Fermi-niveau nur geringfügig geschnitten wird und in dieser Region keine starke Überlappung der Bänder existiert, was beides für ein Halbmetall spricht. Wie in **Kapitel 2.6** bereits erwähnt, eignen sich vor allem Halbleiter bzw. Halbmetalle aufgrund des besten Kompromisses zwischen den wichtigen Einflussgrößen und der damit einhergehenden Maximierung von ZT für thermoelektrische Materialien. Außerdem erscheint es, ähnlich zu Bi und Bi_2Te_3 möglich, durch Substitution bzw. Dotierung von $\text{Ni}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$ die elektronische Struktur zu modifizieren und eine Bandlücke zu generieren.

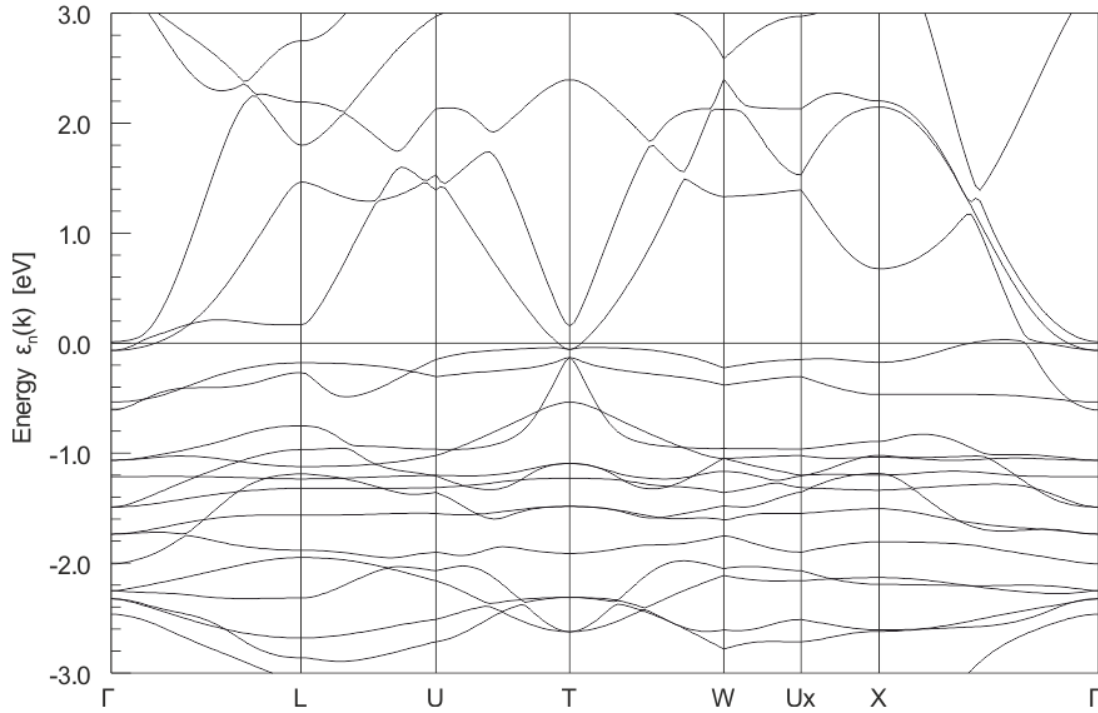


Abbildung 106: Skalar-relativistisch berechnete Bandstruktur von $\text{Ni}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$ (i. Z. von WEHRICH erstellt).²¹⁴

Thermoelektrische Eigenschaften von $\text{Ni}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$

Die thermoelektrische Messung wurde an einem PPMS der Firma QUANTUM DESIGN durchgeführt. Innerhalb von 24 h konnten der Seebeckkoeffizient (S), die thermische Leitfähigkeit (κ), der elektrische Widerstand (R) und die daraus resultierende dimensionslose Kennzahl ZT simultan im Bereich von 4-400 K ermittelt werden. Die Ergebnisse sind in **Abbildung 107** dargestellt und werden im Folgenden diskutiert.

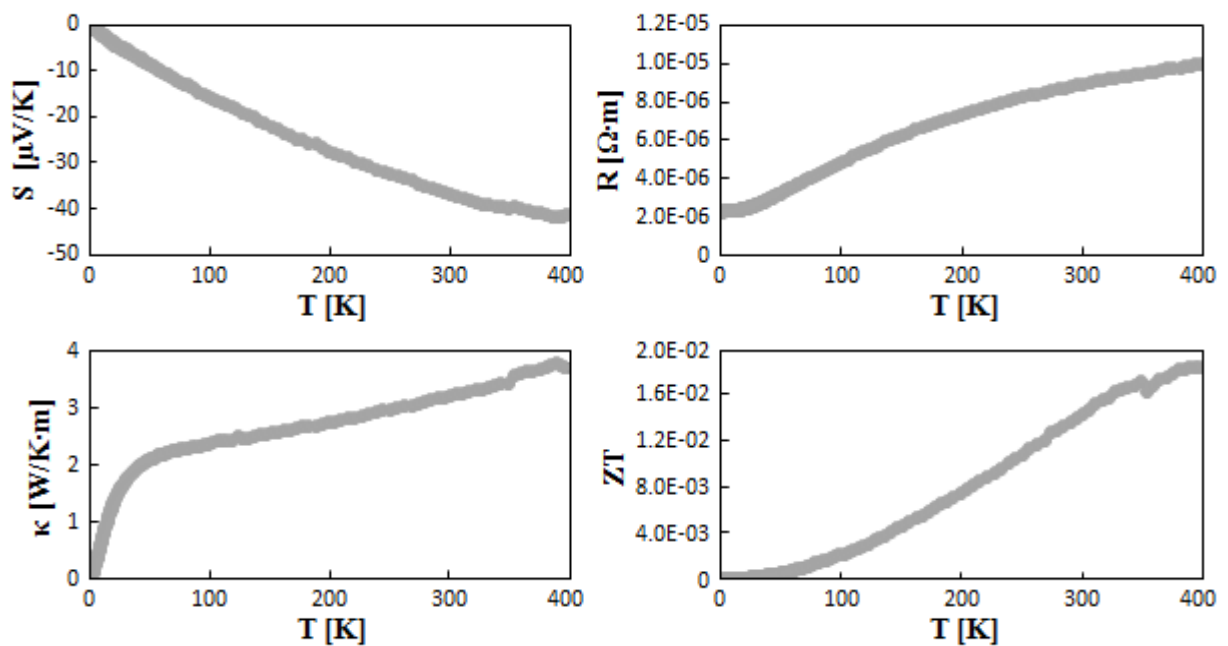


Abbildung 107: Ergebnisse der thermoelektrischen Messungen von $\text{Ni}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$ mit Hilfe des PPMS.

Der Seebeckkoeffizient S sinkt während des gesamten Temperaturbereichs in den negativen Wertebereich, d.h. der Betrag nimmt zu. Dies spricht für Elektronen als ausschlaggebende Ladungsträger. Der Verlauf lässt darauf schließen, dass der maximale Wert für S bei 400 K noch nicht erreicht ist und damit Hochtemperaturmessungen zur Bestimmung von S_{\max} nötig sind. Der für diese Messung bei Raumtemperatur ermittelte Wert von $-35 \mu\text{V/K}$ liegt über den typischen Werten von Metallen ($>10 \mu\text{V/K}$) und deutlich unter den Werten für Halbleiter (bis $300 \mu\text{V/K}$), was zur Halbmetall-ähnlichen Bandstruktur passt. Ein Vergleich mit bereits veröffentlichten Werten zeigt, dass der maximale Seebeckkoeffizient ($-42 \mu\text{V/K}$ bei 400 K) dieser Messung betragsmäßig kleiner als für $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ ($-55 \mu\text{V/K}$ bei 350 K), aber deutlich größer als für das homologe $\text{Ni}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ (ca. $-17 \mu\text{V/K}$) ist.^{190, 215} Der elektrische Widerstand nimmt mit steigender Temperatur zu, woraus auf metallischen Charakter geschlossen werden kann. Des Weiteren flacht die Kurve mit zunehmender Temperatur immer weiter ab und zeigt zu Anfang der Messung anormales Verhalten mit sehr geringer Temperaturabhängigkeit. Dieses Verhalten kann ein Hinweis auf Verunreinigungen oder lokale Beschädigungen wie Mikrorisse der gepressten Probe sein. Analog zur elektrischen Leitfähigkeit steigt die Wärmeleitfähigkeit mit zunehmender Temperatur an. Die relativ niedrige Wärmeleitfähigkeit und der kleine elektronische Anteil sprechen für ein Halbmetall und gegen konventionelle Metalle, die meist deutlich höhere thermische Leitfähigkeiten besitzen. Aufgrund des guten Seebeckkoeffizienten und der geringen Wärmeleitfähigkeit steigt der ZT-Wert mit zunehmender Temperatur an, ohne ein Maximum zu erreichen. Auch wenn der ZT-Wert von vielen Materialien bei Temperaturen ab 400 K stark ansteigt, eignet sich $\text{Ni}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$ ohne weitere Optimierungen aufgrund des relativ kleinen Wertes von 0.02 (400 K) höchstwahrscheinlich nicht als gutes thermoelektrisches Material. Einen Einfluss der geringen Mengen des Halbleiters PbS und der Probenpräparation, die Tabletten mit Werten unter 90 % der kristallographischen Dichte liefert, auf ZT kann nicht vollständig ausgeschlossen werden, sollte aber aufgrund der Halbleitereigenschaften des PbS gering ausfallen.

4.3.2 Untersuchung des ternären Systems $\text{Ni}_3\text{Pb}_2\text{Se}_2$

$\text{Ni}_3\text{Pb}_2\text{Se}_2$ kristallisiert in der Raumgruppe $R\bar{3}m$ mit Shandit Struktur und den Gitterparametern $a = 5.6167(5) \text{ \AA}$, $c = 14.286(2) \text{ \AA}$, $V = 390.30(1) \text{ \AA}^3$ und $Z = 3$.²⁰⁶

Synthese

Für die phasenreine Synthese von $\text{Ni}_3\text{Pb}_2\text{Se}_2$ wurden die Elemente stöchiometrisch mit einer Genauigkeit von 0.1 mg abgewogen (siehe **Tabelle 62** im **Anhang A.6.1**), in einem Achatmörser gut vermischt und anschließend in einer Quarzglasampulle (Innendurchmesser 8 mm, Wandstärke 1 mm) unter Vakuum abgeschmolzen. Die Ampullen wurden anschließend aufrecht in einem Muffelofen platziert, innerhalb von 24 h auf 870 K erhitzt, bei dieser Temperatur für 20 h belassen, dann innerhalb von 24 h auf 1170 K erwärmt und für vier Tage bei dieser Temperatur gehalten, um anschließend in Eiswasser auf Raumtemperatur abgeschreckt zu werden. Nach dem Zerstoßen des Schmelzregulus wird ein feines phasenreines graues Pulver erhalten, das zu geeigneten Tabletten für die thermoelektrischen Messungen gepresst werden konnte.

Pulverdiffraktometrie

Zur Überprüfung der Reinheit wurde die Probe mit Hilfe der Pulverdiffraktometrie untersucht. Dazu werden experimentell bestimmte und aus Einkristalldaten mit WINXPOW simulierte Pulverdiffraktogramme miteinander verglichen (siehe **Abbildung 108**).²⁰⁶

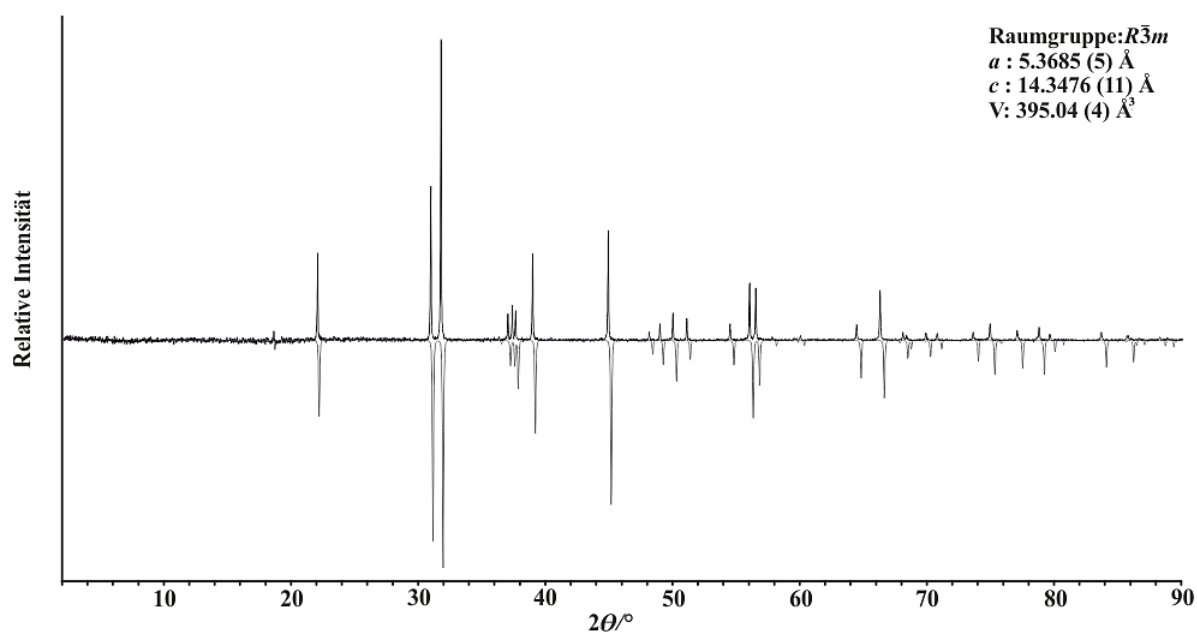


Abbildung 108: Vergleich des experimentellen (oben) und simulierten (unten) Pulverdiffraktogramms von $\text{Ni}_3\text{Pb}_2\text{Se}_2$.

Das simulierte Reflexmuster stimmt mit dem experimentell bestimmten Pulverdiffraktogramm in Intensitäten sowie Multiplizitäten überein und zeigt keine Fremdreflexe. Lediglich zu höheren 2θ Werten sind die Reflexpositionen etwas verschoben zueinander. Das Diffraktogramm von $\text{Ni}_3\text{Pb}_2\text{Se}_2$ konnte trigonal in der Raumgruppe $R\bar{3}m$ (166) indiziert und die Gitterparameter zu $a = 5.6385$ (5) Å, $c = 14.3476$ (11) Å und $V = 395.04$ (4) Å³ mit einem „figure of merit“ (FOM) von 73.6 verfeinert werden. Die vollständigen Parameter und Ergebnisse der Indizierung können im **Anhang A.6.2** gefunden werden.

Bandstruktur von $\text{Ni}_3\text{Pb}_2\text{Se}_2$

Die skalar-relativistisch berechnete Bandstruktur für $\text{Ni}_3\text{Pb}_2\text{Se}_2$ ist in **Abbildung 109** dargestellt und kann Aufschluss über die Eignung als thermoelektrisches Material geben. Die Bandstruktur zeigt zu Shandit ähnliche Charakteristik und lässt wieder auf ein Halbmetall schließen. Die Überlappung der Bänder ist bei $\text{Ni}_3\text{Pb}_2\text{Se}_2$ etwas stärker ausgeprägt. Daraus lässt sich folgern, dass der vorliegende Shandit kein Halbleiter und sich mit großer Wahrscheinlichkeit wie ein Halbmetall verhält.

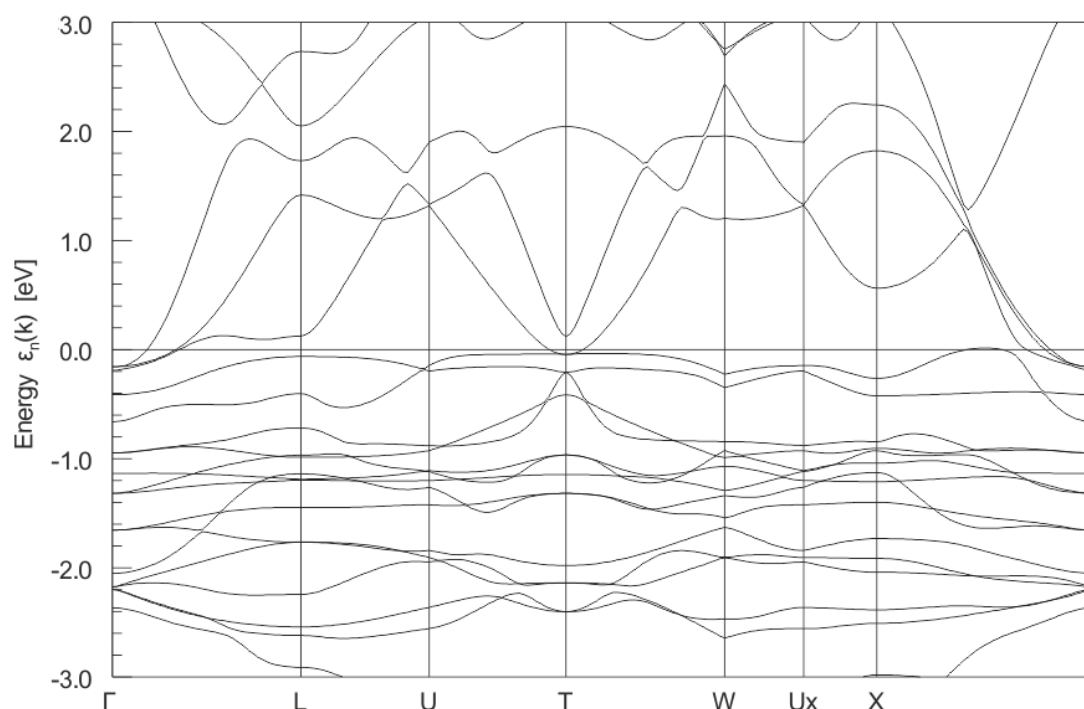


Abbildung 109: Skalar-relativistisch berechnete Bandstruktur von $\text{Ni}_3\text{Pb}_2\text{Se}_2$ (i. Z. von WEHRICH erstellt).²¹⁴

Thermoelektrische Eigenschaften von $\text{Ni}_3\text{Pb}_2\text{Se}_2$

Die thermoelektrische Messung wurde an einem PPMS der Firma QUANTUM DESIGN durchgeführt. Innerhalb von 24 h konnten der Seebeckkoeffizient (S), die thermische Leitfähigkeit (κ), der elektrische Widerstand (R) und die daraus resultierende dimensionslose

Kennzahl ZT simultan im Bereich von 4-400 K ermittelt werden. Die Ergebnisse sind in **Abbildung 110** dargestellt und werden im Folgenden diskutiert.

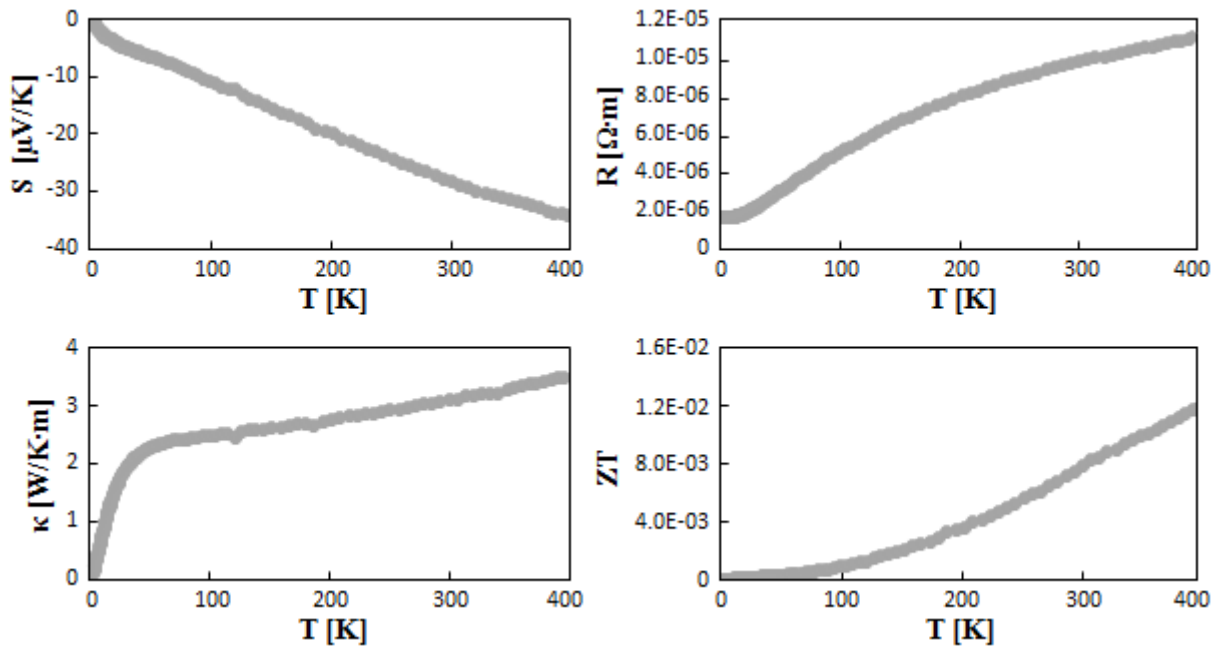


Abbildung 110: Ergebnisse der thermoelektrischen Messungen von $\text{Ni}_3\text{Pb}_2\text{Se}_2$ mit Hilfe des PPMS.

Der Seebeckkoeffizient weist über den gesamten Verlauf der Messung negative Werte (Elektronen als Ladungsträger) auf und nimmt nahezu linear mit steigender Temperatur ab, ohne ein Maximum zu erreichen. Der für diese Messung maximale Wert von -35 $\mu\text{V/K}$ liegt deutlich über den Werten für klassische Metalle, was ein weiteres Indiz für halbmimetallisches Verhalten ist. Die Einteilung der beiden Shandite $\text{Ni}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$ und $\text{Ni}_3\text{Pb}_2\text{Se}_2$ zu den n-Leitern, mit Elektronen als Ladungsträger, wurde schon von MICHELET et al. und NATARAJAN et al. berichtet.^{207, 216} Der elektrische Widerstand nimmt mit steigender Temperatur zu, wobei die Kurve immer mehr abflacht. Analog zu $\text{Ni}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$ zeigt die Temperaturabhängigkeit des Widerstandes bei niedrigen Temperaturen anomales Verhalten, was ebenfalls auf die Probenpräparation zurückzuführen ist. Die thermische Leitfähigkeit steigt ebenfalls mit zunehmender Temperatur an. Verlauf und Größenordnung zeigen starke Ähnlichkeit zur thermischen Leitfähigkeit von $\text{Ni}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$. Der ZT-Wert steigt mit zunehmender Temperatur an, ohne ein Maximum zu erreichen, wobei der maximale Wert dieser Messung mit 0.012 bei 400 K betragsmäßig etwas unter dem von $\text{Ni}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$ liegt und auf den stärkeren Überlapp von Valenz- und Leitungsband zurückzuführen ist.

4.3.3 Untersuchung des quaternären Mischsystems $\text{Ni}_3\text{Pb}_2\text{SSe}$

$\text{Ni}_3\text{Pb}_2\text{SSe}$ kristallisiert in der Raumgruppe $R\bar{3}m$ mit Shandit Struktur und den Gitterparametern $a = 5.6200 \text{ \AA}$, $c = 13.9500 \text{ \AA}$, $V = 381.57 \text{ \AA}^3$ und $Z = 3$.²¹⁷

Synthese

Die Synthese von $\text{Ni}_3\text{Pb}_2\text{SSe}$ erfolgte während der systematischen Untersuchung der Mischungsreihe des Systems $\text{Ni}_3\text{Pb}_2\text{S}_{2-x}\text{Se}_x$ mit $x = 0.25, 0.5, 1, 1.5, 1.75$. Dazu wurden die Elemente stöchiometrisch mit einer Genauigkeit von 0.1 mg abgewogen (siehe **Tabelle 63** im **Anhang A.7.1**), in einem Achatmörser gut vermischt und anschließend in einer Quarzglasampulle (Innendurchmesser 8 mm, Wandstärke 1 mm) unter Vakuum abgeschmolzen. Die Ampullen wurden anschließend aufrecht in einem Muffelofen platziert, innerhalb von 24 h auf 920 K erhitzt, bei dieser Temperatur für 96 h belassen, um anschließend in Eiswasser auf Raumtemperatur abgeschreckt zu werden. Es werden silber glänzende Schmelzreguli und nach dem Zerstoßen feine graue Pulver erhalten, die nur im Fall von $\text{Ni}_3\text{Pb}_2\text{SSe}$ zu geeigneten Tabletten für die thermoelektrischen Messungen gepresst werden konnten.

Pulverdiffraktometrie

Zur Überprüfung der Reinheit wurde die Probe mit Hilfe der Pulverdiffraktometrie untersucht. Dazu werden experimentell bestimmte und aus publizierten Daten mit WINXPOW simulierte Pulverdiffraktogramme miteinander verglichen (siehe **Abbildung 111**).²¹⁷

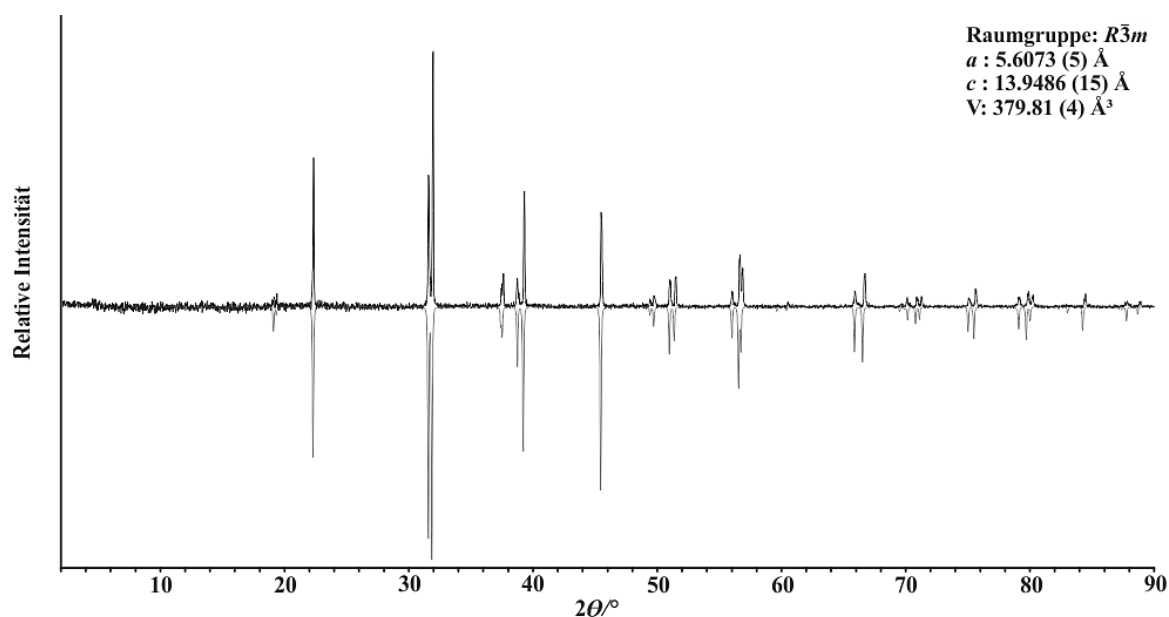


Abbildung 111: Vergleich des experimentellen (oben) und simulierten (unten) Pulverdiffraktogramms von $\text{Ni}_3\text{Pb}_2\text{SSe}$.

Das simulierte Reflexmuster stimmt mit den experimentell ermittelten Pulverdiffraktogramm überein, wobei keine Fremdreﬂexe oder größeren Abweichungen der Intensität, Multiplizität und Reflexposition festgestellt werden kann. Das Diffraktogramm von $\text{Ni}_3\text{Pb}_2\text{SSe}$ konnte trigonal in der Raumgruppe $R\bar{3}m$ (166) indiziert und die Gitterparameter zu $a = 5.6073$ (5) Å, $c = 13.9486$ (15) Å und $V = 379.81$ (4) Å³ mit einem „figure of merit“ (FOM) von 52.9 verfeinert werden. Die vollständigen Parameter und Ergebnisse der Indizierung können im **Anhang A.7.2** gefunden werden. Der Vollständigkeit halber wird kurz auf die weiteren Verbindungen der Mischungsreihe eingegangen. Dazu sind in **Abbildung 112** die Pulverdiffraktogramme der verschiedenen Zusammensetzungen im Vergleich zueinander dargestellt.

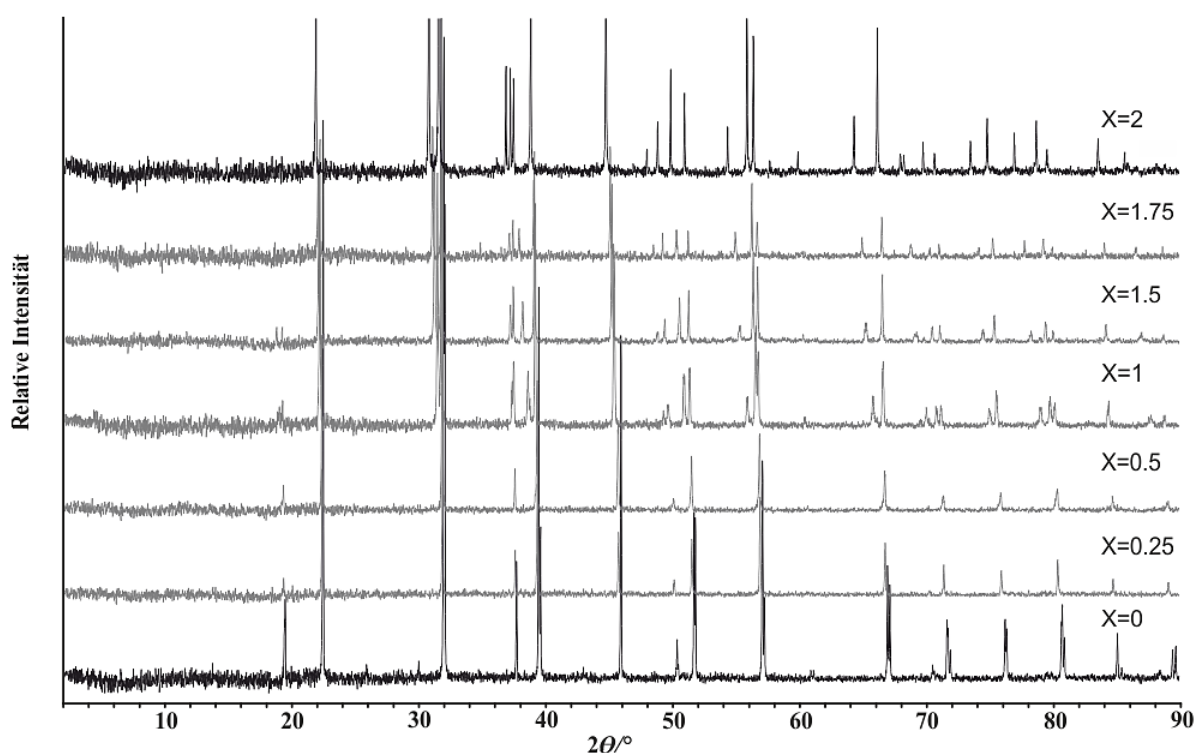


Abbildung 112: Vergleichende Darstellung der Pulverdiffraktogramme der verschiedenen Verbindungen der Mischungsreihe des Systems $\text{Ni}_3\text{Pb}_2\text{S}_{2-x}\text{Se}_x$. Die ternären Verbindungen $\text{Ni}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$ ($x = 0$) und $\text{Ni}_3\text{Pb}_2\text{Se}_2$ ($x = 2$) sind in schwarzer Farbe dargestellt.

Es ist klar zu erkennen, dass mit steigendem Anteil an eingebauten Selen eine Veränderung im Reflexmuster stattfindet, indem Reflexe aufspalten werden, verschwinden oder neu hinzukommen. Besonders deutlich kann dies beispielsweise nahe $50^\circ 2\theta$ oder im Bereich zwischen $70\text{--}80^\circ 2\theta$ erkannt werden. $\text{Ni}_3\text{Pb}_2\text{SSe}$ ($x = 1$) liegt genau in der Mitte dieser Mischungsreihe und weist dementsprechend große Ähnlichkeiten zu beiden ternären Reflexmustern auf, ohne komplett mit einem oder beiden übereinzustimmen. Dies spricht für eine eigenständige Verbindung und gegen eine zweiphasige Mischung aus den nebeneinander gebildeten ternären Zusammensetzungen. In **Tabelle 49** sind die Gitterparameter und FOM-

Werte aus den Indizierungen der einzelnen Phasen aufgelistet. Die vollständigen Parameter und Ergebnisse der Indizierungen für $\text{Ni}_3\text{Pb}_2\text{S}_{2-x}\text{Se}_x$ mit $x = 0.25, 0.5, 1, 1.5, 1.75$ können im **Anhang A.7.2** gefunden werden.

Tabelle 49: Ergebnisse der Indizierung der verschiedenen Zusammensetzungen des Systems $\text{Ni}_3\text{Pb}_2\text{S}_{2-x}\text{Se}_x$ mit $x = 0, 0.25, 0.5, 1, 1.5, 1.75, 2$.

Verbindung	a [Å]	c [Å]	V [Å ³]	FOM
$\text{Ni}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$	5.5803 (6)	13.6242 (21)	367.41 (6)	35.7
$\text{Ni}_3\text{Pb}_2\text{S}_{1.75}\text{Se}_{0.25}$	5.5969 (1)	13.7161 (10)	372.09 (2)	162.0
$\text{Ni}_3\text{Pb}_2\text{S}_{1.5}\text{Se}_{0.5}$	5.6010 (3)	13.7130 (4)	372.55 (2)	76.4
$\text{Ni}_3\text{Pb}_2\text{SSe}$	5.6073 (5)	13.9486 (15)	379.81 (4)	52.9
$\text{Ni}_3\text{Pb}_2\text{S}_{0.5}\text{Se}_{1.5}$	5.6128 (2)	14.1065 (8)	384.87 (2)	94.9
$\text{Ni}_3\text{Pb}_2\text{S}_{0.25}\text{Se}_{1.75}$	5.6145 (2)	14.2009 (8)	387.68 (2)	92.9
$\text{Ni}_3\text{Pb}_2\text{Se}_2$	5.6385 (5)	14.3476 (11)	395.04 (4)	73.6

Mit steigendem Gehalt an Se nehmen die Gitterparameter und das Zellvolumen wie erwartet zu, dabei wird die VEGARD'SCHE Regel mit geringfügigen Abweichungen eingehalten.

Bandstruktur von $\text{Ni}_3\text{Pb}_2\text{SSe}$

Die skalar-relativistisch berechnete Bandstruktur für $\text{Ni}_3\text{Pb}_2\text{SSe}$ ist in **Abbildung 113** dargestellt und kann Aufschluss über die Eignung als thermoelektrisches Material geben.

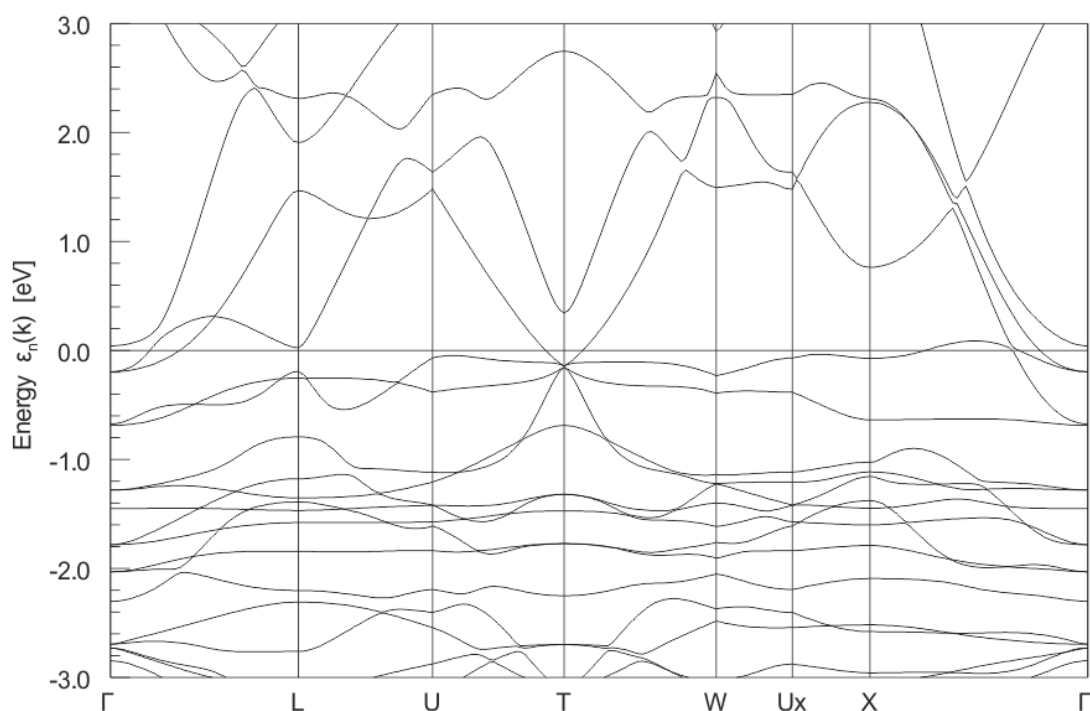


Abbildung 113: Skalar-relativistisch berechnete Bandstruktur von $\text{Ni}_3\text{Pb}_2\text{SSe}$ (i. Z. erstellt von ENDRIß).

Die Bandstruktur von $\text{Ni}_3\text{Pb}_2\text{SSe}$ zeigt große Ähnlichkeit zu den korrespondierenden Bändermodellen von $\text{Ni}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$ und $\text{Ni}_3\text{Pb}_2\text{Se}_2$. Daraus ist wieder auf halbmimetallisches Verhalten zu schließen.

Thermoelektrische Eigenschaften von $\text{Ni}_3\text{Pb}_2\text{SSe}$

Die thermoelektrische Messung wurde an einem PPMS der Firma QUANTUM DESIGN durchgeführt. Innerhalb von 24 h konnten der Seebeckkoeffizient, die thermische- sowie elektrische Leitfähigkeit und die daraus resultierende dimensionslose Kennzahl ZT simultan im Bereich von 4-400 K ermittelt werden. Die Ergebnisse sind in **Abbildung 114** dargestellt und werden im Folgenden diskutiert.

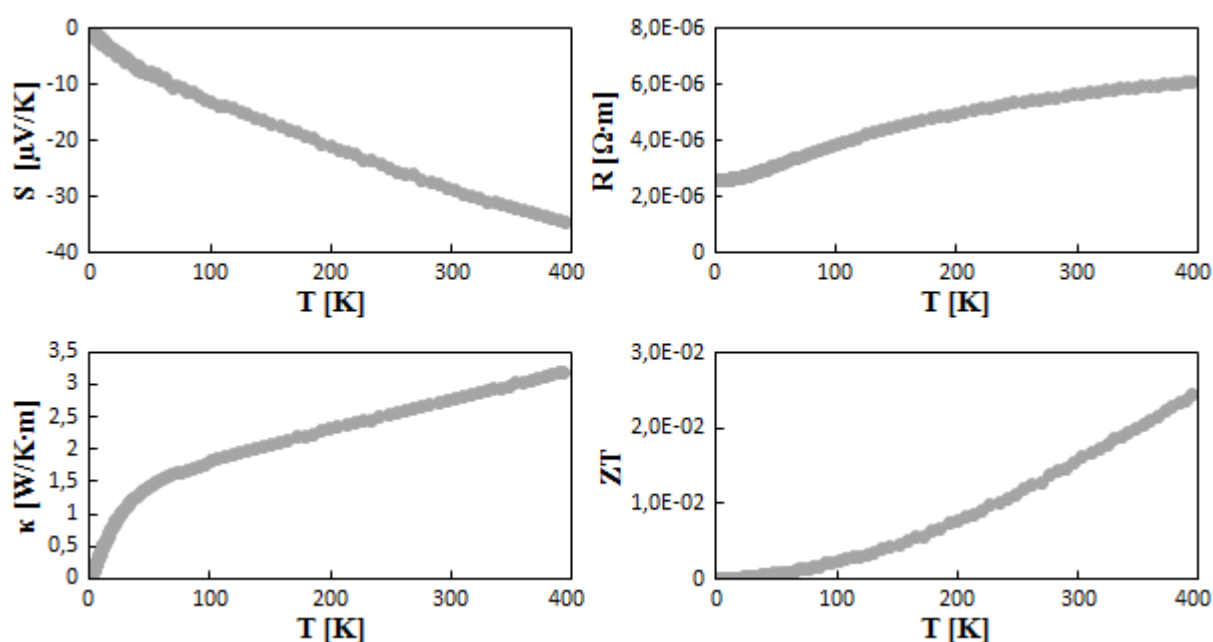


Abbildung 114: Ergebnisse der thermoelektrischen Messungen von $\text{Ni}_3\text{Pb}_2\text{SSe}$ mit Hilfe des PPMS.

Der Seebeckkoeffizient weist über den gesamten Verlauf der Messung negative Werte (Elektronen als Ladungsträger) auf und nimmt mit steigender Temperatur ab, ohne ein Maximum zu erreichen. Der für diese Messung maximale Wert von $-35 \mu\text{V/K}$ liegt betragsmäßig im Bereich der beiden anderen Nickel-Blei Shandite und deutlich über den Werten für klassische Metalle, was ein Indiz für halbmimetallisches Verhalten ist. Der elektrische Widerstand nimmt mit steigender Temperatur zu, wobei die Kurve immer mehr abflacht und geringere absolute Werte als für die beiden zuvor diskutierten ternären Verbindungen eingenommen werden. Die thermische Leitfähigkeit steigt ebenfalls mit zunehmender Temperatur an. Verlauf und Größenordnung zeigen starke Ähnlichkeit zur thermischen Leitfähigkeit von $\text{Ni}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$ und $\text{Ni}_3\text{Pb}_2\text{Se}_2$. Der ZT-Wert steigt mit zunehmender Temperatur an, ohne ein Maximum zu erreichen. Der maximale ZT-Wert (0.025 bei 400 K) dieser Messung

liegt über den ZT-Werten der vorangehenden Nickel-Blei Shandite. Mit dieser Messung konnte gezeigt werden, dass die Substitution von Schwefel durch Selen eine Verbesserung der thermoelektrischen Eigenschaften nach sich zieht. Da diese Steigerung aber relativ gering ausfällt könnten zur weiteren Optimierung in zukünftigen Arbeiten erneut Substitutionsversuche mit anderen Elementen durchgeführt werden. Des Weiteren sollten geeignete Methoden zur Herstellung von Tabletten für die anderen in dieser Arbeit synthetisierten Zusammensetzungen verwendet werden, um diese auf ihre thermoelektrischen Eigenschaften zu untersuchen. Schließlich könnten bekannte Strategien wie Nanostrukturierung zur Effektivitätssteigerung von thermoelektrischen Materialien eingesetzt werden.

4.4 Thermoelektrische Messungen der ternären Verbindungen $\text{Ni}_3\text{In}_2\text{S}_2$ und $\text{Ni}_3\text{In}_2\text{Se}_2$

4.4.1 Untersuchung des ternären Systems $\text{Ni}_3\text{In}_2\text{S}_2$

$\text{Ni}_3\text{In}_2\text{S}_2$ kristallisiert in der Raumgruppe $R\bar{3}m$ mit Shandit Struktur und den Gitterparametern $a = 5.3710 (6) \text{ \AA}$, $c = 13.5630 (19) \text{ \AA}$, $V = 338.84 (7) \text{ \AA}^3$ und $Z = 3$.¹⁹

Synthese

Für die phasenreine Synthese von $\text{Ni}_3\text{In}_2\text{S}_2$ wurden die Elemente stöchiometrisch mit einer Genauigkeit von 0.1 mg abgewogen (siehe **Tabelle 64** im **Anhang A.8.1**), in einem Achatmörser gut vermischt und anschließend in einer Quarzglasampulle (Innendurchmesser 8 mm, Wandstärke 1 mm) unter Vakuum abgeschmolzen. Die Ampullen wurden anschließend aufrecht in einem Muffelofen platziert, innerhalb von 24 h auf 870 K erhitzt, bei dieser Temperatur für 20 h belassen, dann innerhalb von 24 h auf 1170 K erwärmt und für vier Tage bei dieser Temperatur gehalten, um anschließend in Eiswasser auf Raumtemperatur abgeschreckt zu werden. Nach dem Zerstoßen des Schmelzregulus wird ein feines phasenreines graues Pulver erhalten, das zu geeigneten Tabletten für die thermoelektrischen Messungen gepresst werden konnte.

Pulverdiffraktometrie

Zur Überprüfung der Reinheit wurde die Probe mit Hilfe der Pulverdiffraktometrie untersucht. Dazu werden experimentell bestimmte und aus Einkristalldaten mit WINXPOW simulierte Pulverdiffraktogramme miteinander verglichen (siehe **Abbildung 115**).¹⁹ Das aus Einkristalldaten simulierte Reflexmuster stimmt mit den experimentell ermittelten Pulverdiffraktogramm überein, wobei keine Fremdreﬂexe oder größeren Abweichungen der Intensität, Multiplizität und Reflexposition festgestellt werden können. Das Diffraktogramm von $\text{Ni}_3\text{In}_2\text{S}_2$ konnte trigonal in der Raumgruppe $R\bar{3}m$ (166) indiziert und die Gitterparameter zu $a = 5.3758 (3) \text{ \AA}$, $c = 13.5722 (9) \text{ \AA}$ und $V = 339.68 (3) \text{ \AA}^3$ mit einem „figure of merit“ (FOM) von 91.4 verfeinert werden. Die vollständigen Parameter und Ergebnisse der Indizierung können im **Anhang A.8.2** gefunden werden.

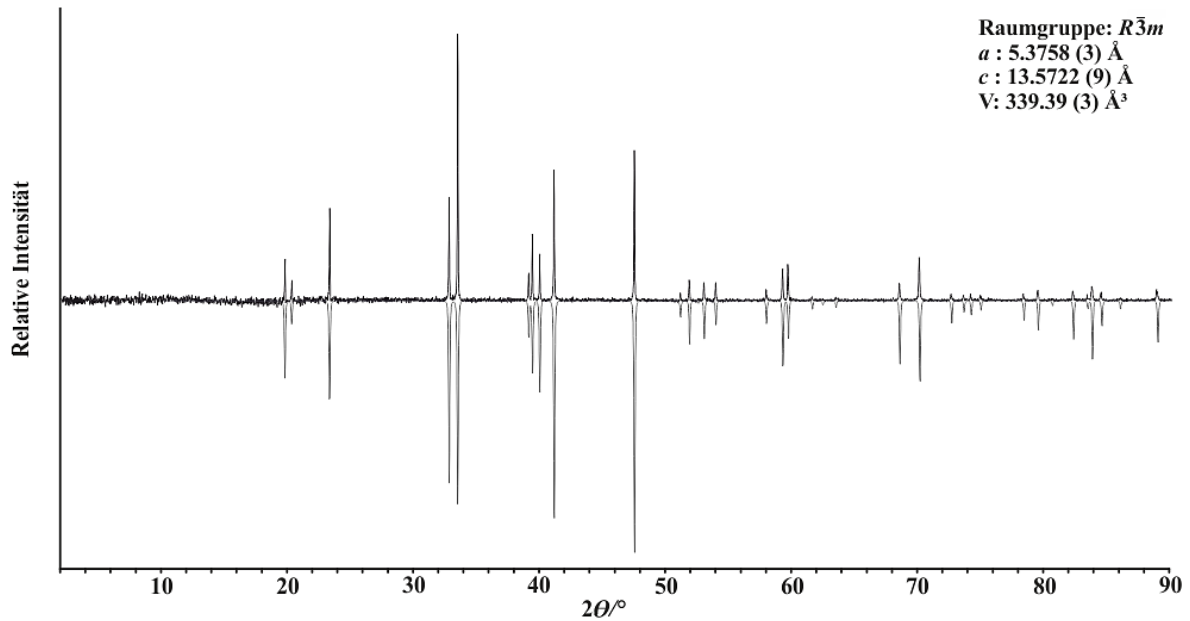


Abbildung 115: Vergleich des experimentellen (oben) und simulierten (unten) Pulverdiffraktogramms von $\text{Ni}_3\text{In}_2\text{S}_2$.

Bandstruktur von $\text{Ni}_3\text{In}_2\text{S}_2$

Die skalar-relativistisch berechnete Bandstruktur für $\text{Ni}_3\text{In}_2\text{S}_2$ ist in **Abbildung 116** dargestellt und kann Aufschluss über die Eignung als thermoelektrisches Material geben.

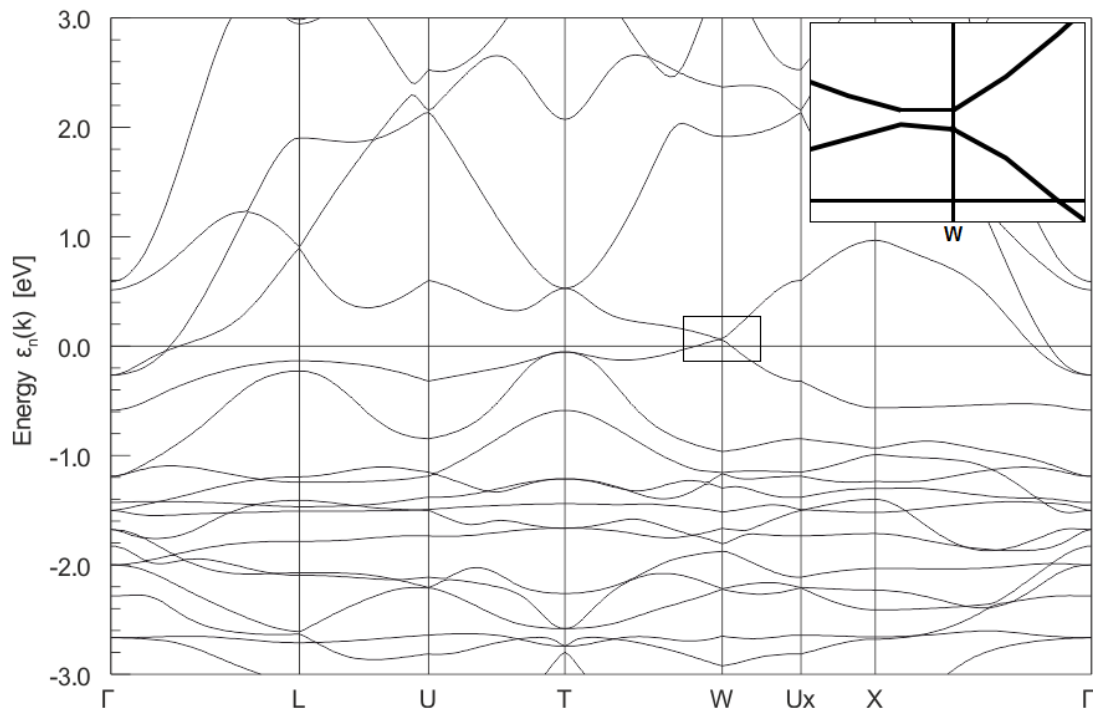


Abbildung 116: Skalar-relativistisch berechnete Bandstruktur von $\text{Ni}_3\text{In}_2\text{S}_2$ (Eigene Darstellung nach WEHRICH).²¹⁴

Das Fermi-niveau wird von mehreren Bändern ohne größere Überlappung in dessen Nähe geschnitten, was für halbmetallisches Verhalten spricht. Aber im Gegensatz zu $\text{Ni}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$ und $\text{Ni}_3\text{Pb}_2\text{Se}_2$ weist die Bandstruktur von $\text{Ni}_3\text{In}_2\text{S}_2$ bei genauerer Betrachtung eine kleine indirekte

Bandlücke nahe W auf. Zur besseren Erkennbarkeit ist der markierte Bereich vergrößert in der Bandstruktur rechts oben dargestellt.

Thermoelektrische Eigenschaften von $\text{Ni}_3\text{In}_2\text{S}_2$

Die thermoelektrische Messung wurde an einem PPMS der Firma QUANTUM DESIGN durchgeführt. Innerhalb von 24 h konnten der Seebeckkoeffizient, die thermische- sowie elektrische Leitfähigkeit und die daraus resultierende dimensionslose Kennzahl ZT simultan im Bereich von 4-400 K ermittelt werden. Die Ergebnisse sind in **Abbildung 117** dargestellt und werden im Folgenden diskutiert.

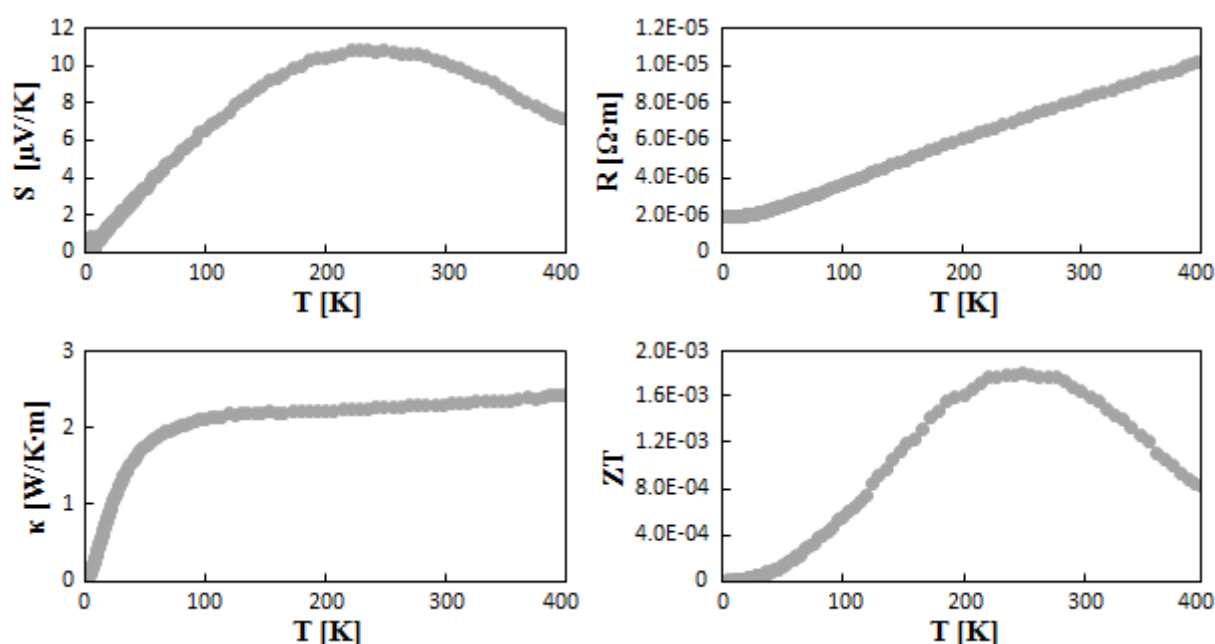


Abbildung 117: Ergebnisse der thermoelektrischen Messungen von $\text{Ni}_3\text{In}_2\text{S}_2$ mit Hilfe des PPMS.

Der Seebeckkoeffizient von $\text{Ni}_3\text{In}_2\text{S}_2$ nimmt für die gesamte Messung positive Werte an (Lochladungsträger) und steigt mit zunehmender Temperatur bis zu einem maximalen Wert von 11 $\mu\text{V/K}$ an, um anschließend wieder zu fallen. Damit liegt der absolute Wert deutlich unter denen der Nickel-Blei-Shandite. Die Temperaturabhängigkeit deutet darauf hin, dass Elektronen ab ca. 200 K einen wachsenden Anteil der Ladungsträger stellen und im weiteren Verlauf die dominierende Komponente sind. Der elektrische Widerstand steigt über den gesamten Temperaturbereich an ohne abzuflachen. Daraus lässt sich schließen, dass der maximale Widerstand von $\text{Ni}_3\text{In}_2\text{S}_2$ bei Temperaturen über 400 K über denen der Nickel-Blei-Shandite liegt. Ebenso steigt die Wärmeleitfähigkeit mit zunehmender Temperatur an, wobei der absolute Wert im Vergleich zu $\text{Ni}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$ und $\text{Ni}_3\text{Pb}_2\text{Se}_2$ betragsmäßig geringer ausfällt. Der ZT-Wert nimmt bis ca. 250 K stetig zu, um ein Maximum bei 0.0019 zu erreichen und

anschließend wieder abzufallen. Damit liegt das Maximum im Gegensatz zu den vorher untersuchten Materialien innerhalb des Messbereichs und signifikant unter deren ZT-Werten.

4.4.2 Untersuchung des ternären Systems $\text{Ni}_3\text{In}_2\text{Se}_2$

$\text{Ni}_3\text{In}_2\text{Se}_2$ kristallisiert in der Raumgruppe $R\bar{3}m$ mit Shandit Struktur und den Gitterparametern $a = 5.4174 (7) \text{ \AA}$, $c = 14.2045 (2) \text{ \AA}$, $V = 361.01 (8) \text{ \AA}^3$ und $Z = 3$.²⁰²

Synthese

Für die phasenreine Synthese von $\text{Ni}_3\text{In}_2\text{Se}_2$ wurden die Elemente stöchiometrisch mit einer Genauigkeit von 0.1 mg abgewogen (siehe **Tabelle 65** im **Anhang A.9.1**), in einem Achatmörser gut vermischt und anschließend in einer Quarzglasampulle (Innendurchmesser 8 mm, Wandstärke 1 mm) unter Vakuum abgeschmolzen. Die Ampullen wurden anschließend aufrecht in einem Muffelofen platziert, innerhalb von 24 h auf 870 K erhitzt, bei dieser Temperatur für 20 h belassen, dann innerhalb von 24 h auf 1170 K erwärmt und für vier Tage bei dieser Temperatur gehalten, um anschließend in Eiswasser auf Raumtemperatur abgeschreckt zu werden. Nach dem Zerstoßen des Schmelzregulus wird ein feines phasenreines graues Pulver erhalten, das zu geeigneten Tabletten für die thermoelektrischen Messungen gepresst werden konnte.

Pulverdiffraktometrie

Zur Überprüfung der Reinheit wurde die Probe mit Hilfe der Pulverdiffraktometrie untersucht. Dazu werden experimentell bestimmte und aus Einkristalldaten mit WINXPOW simulierte Pulverdiffraktogramme miteinander verglichen (siehe **Abbildung 118**).²⁰² Das aus Einkristalldaten simulierte Reflexmuster stimmt mit den experimentell ermittelten Pulverdiffraktogramm überein, wobei keine Fremdreflexe oder größeren Abweichungen der Intensität, Multiplizität und Reflexposition festgestellt werden kann. Das Diffraktogramm von $\text{Ni}_3\text{In}_2\text{Se}_2$ konnte trigonal in der Raumgruppe $R\bar{3}m$ (166) indiziert und die Gitterparameter zu $a = 5.4239 (3) \text{ \AA}$, $c = 14.2234 (8) \text{ \AA}$ und $V = 362.38 (4) \text{ \AA}^3$ mit einem „figure of merit“ (FOM) von 76.6 verfeinert werden. Die vollständigen Parameter und Ergebnisse der Indizierung können im **Anhang A.9.2** gefunden werden.

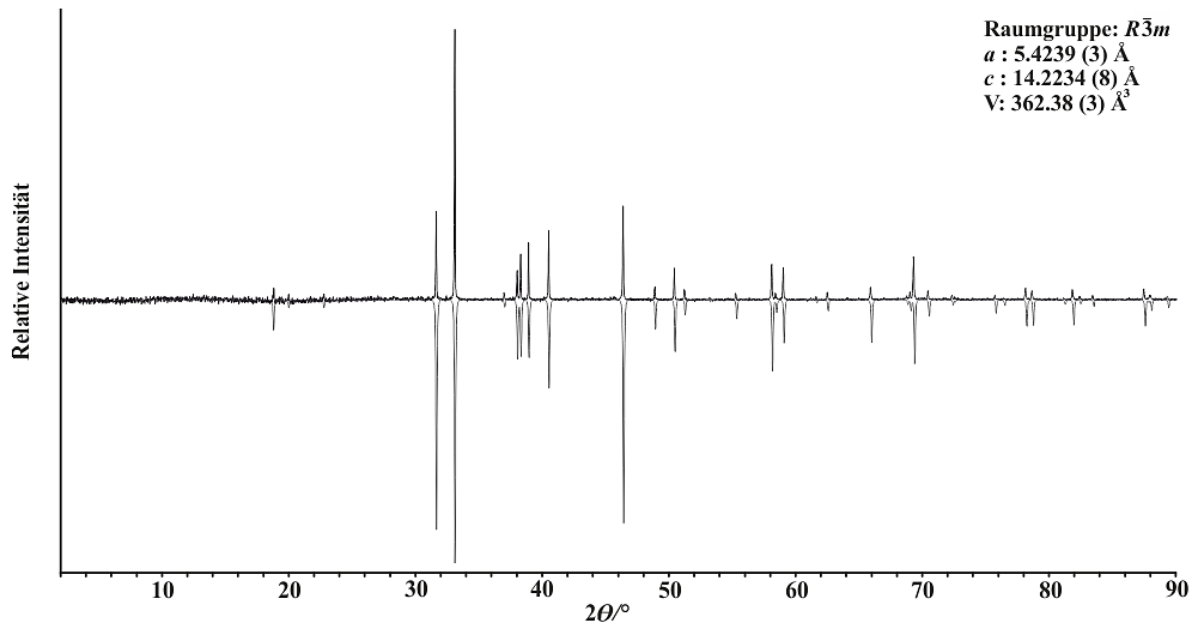


Abbildung 118: Vergleich des experimentellen (oben) und simulierten (unten) Pulverdiffraktogramms von $\text{Ni}_3\text{In}_2\text{Se}_2$.

Bandstruktur von $\text{Ni}_3\text{In}_2\text{Se}_2$

Die skalar-relativistisch berechnete Bandstruktur für $\text{Ni}_3\text{In}_2\text{S}_2$ ist in **Abbildung 119** dargestellt und kann Aufschluss über die Eignung als thermoelektrisches Material geben.

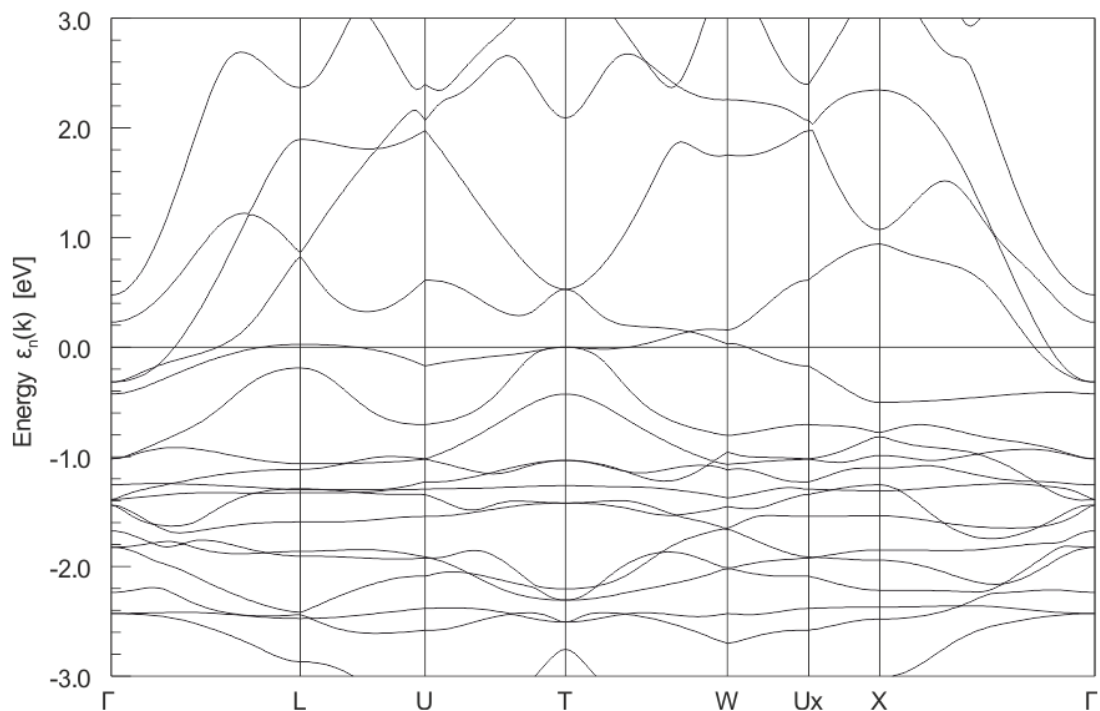


Abbildung 119: Skalar-relativistisch berechnete Bandstruktur von $\text{Ni}_3\text{In}_2\text{Se}_2$ (i. Z. von WEIHRICH erstellt).²¹⁴

Die Bandstruktur zeigt große Ähnlichkeit zu der von $\text{Ni}_3\text{In}_2\text{S}_2$, wobei das Fermi-niveau von mehr Bändern geschnitten wird und keine Bandlücke zu erkennen ist. Daher sollte $\text{Ni}_3\text{In}_2\text{Se}_2$ von den

in dieser Arbeit behandelten Shanditen den am stärksten ausgeprägten metallischen Charakter aufweisen und damit am ungeeignetsten für thermoelektrische Anwendungen sein.

Thermoelektrische Eigenschaften von $\text{Ni}_3\text{In}_2\text{Se}_2$

Die thermoelektrische Messung wurde an einem PPMS der Firma QUANTUM DESIGN durchgeführt. Innerhalb von 24 h konnten der Seebeckkoeffizient, die thermische- sowie elektrische Leitfähigkeit und die daraus resultierende dimensionslose Kennzahl ZT simultan im Bereich von 4-400 K ermittelt werden. Die Ergebnisse sind in **Abbildung 120** dargestellt und werden im Folgenden diskutiert.

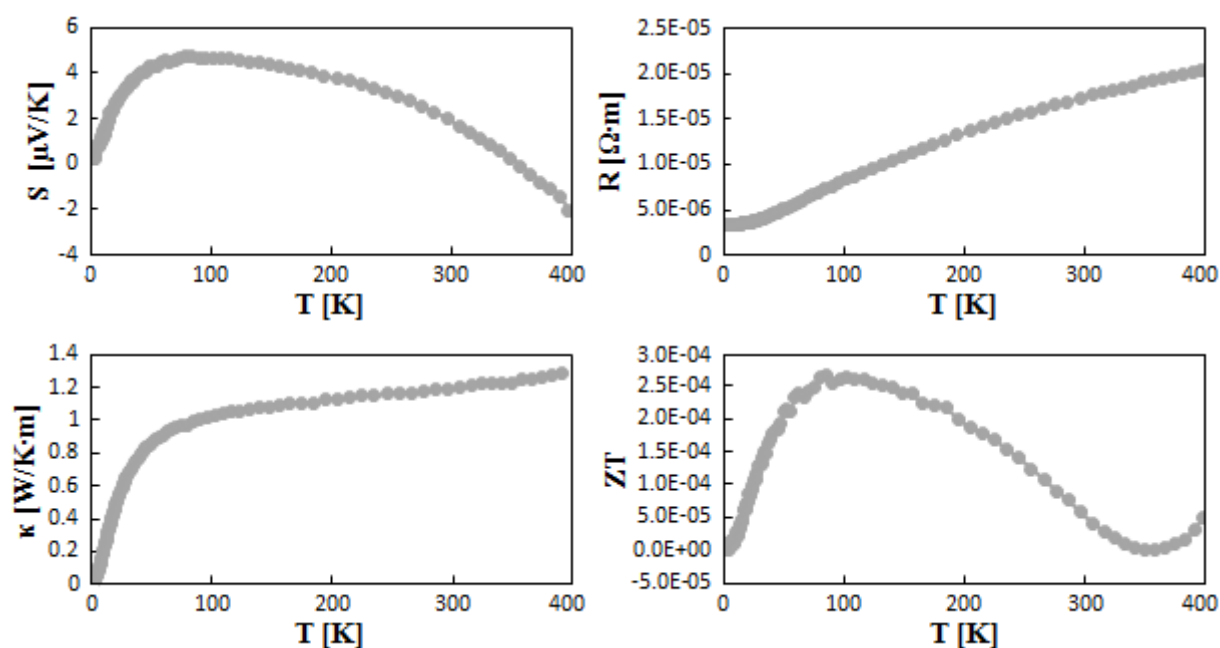


Abbildung 120: Ergebnisse der thermoelektrischen Messungen von $\text{Ni}_3\text{In}_2\text{Se}_2$ mit Hilfe des PPMS.

Zwischen 4-100 K nimmt der Seebeckkoeffizient positive Werte an und steigt bis zu einem maximalen Wert von etwa $5 \mu\text{V/K}$ an, um anschließend wieder abzufallen und ab ca. 350 K negative Werte aufzuweisen. Daraus lässt sich schließen, dass sich die Art der Ladungsträger mit steigender Temperatur ändert. Die absoluten Werte von S sind im Vergleich zu den bisher behandelten Shanditen deutlich kleiner. Der elektrische Widerstand nimmt mit steigender Temperatur zu, wobei die Kurve zum Ende der Messung hin etwas abflacht. Analog dazu steigt die Wärmeleitfähigkeit bis etwa $1.3 \text{ W/K}\cdot\text{m}$ bei 400 K an. Damit liegt die thermische Leitfähigkeit stark unter den für Metalle zu erwartenden Werten. Besonders bei $\text{Ni}_3\text{In}_2\text{Se}_2$ traten Probleme bei der Herstellung von kompakten und widerstandsfähigen Tabletten auf, weshalb Mikrorisse oder eine zu geringe Dichte für diese Ergebnisse verantwortlich sein könnten. Der Verlauf von ZT weist im Gegensatz zu den anderen Shanditen eine Besonderheit auf, indem sowohl ein Maximum (100 K), als auch ein Minimum (350 K) innerhalb des Messbereichs

eingegenommen werden und sich dementsprechend mit der Temperaturabhängigkeit bzw. der Nullstelle von S deckt. Analog zum Seebeckkoeffizient nimmt ZT für $\text{Ni}_3\text{In}_2\text{Se}_2$ die geringsten Werte der untersuchten Verbindungen mit Shandit Struktur ein.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit kann in zwei große Themengebiete unterteilt werden, den Pyrit- und Markasit-artigen Verbindungen MAX und den Verbindungen mit Shandit Struktur $M_3A_2X_2$, welche bei der Verbindungsbildung innerhalb des allgemeinen ternären Systems MAX ($M =$ Gruppe 8-10, $A =$ Hauptgruppe 3-5 und $X =$ Hauptgruppe 6) in direkter Konkurrenz zueinander stehen.

Im ersten Teil wurde zunächst ein zweidimensionales Ordnungsschema, basierend auf der Orientierung von homoatomaren $[X_2]^{n-}$ bzw. heteroatomaren $[AX]^{m-}$ Hanteln und ihrer relativen Anordnung zueinander, zur einfacheren Unterscheidung von Verbindungen der Pyrit und Markasit Strukturfamilie vorgestellt und erweitert. Außerdem konnte die neue ternäre Phase PtInTe phasenrein synthetisiert werden, um diese im Anschluss mit Hilfe von Pulverdiffraktometrie, Rasterelektronenmikroskopie mit integrierter EDX-Einheit, Einkristallstrukturanalyse und SQUID zu charakterisieren. Dabei konnte festgestellt werden, dass PtInTe mit Paracostibit Struktur in der Raumgruppe *Pbca* (61) kristallisiert und diamagnetisches Verhalten zeigt. Die erhaltenen Ergebnisse konnten mit theoretischen Rechnungen bestätigt und durch interessante elektronische Merkmale, wie eventuell vorhandener topologischer Isolator Eigenschaften, ergänzt werden. Problematisch gestaltete sich die Fertigung von kompakten Tabletten zur Bestimmung der thermoelektrischen Eigenschaften. In zukünftigen Arbeiten könnte PtInTe bei geeigneter Präparation der Tabletten auf dessen thermoelektrische Eigenschaften untersucht werden. Außerdem sollten die möglicherweise vorhandenen topologischen Isolator Eigenschaften mit geeigneten Methoden geprüft und weiter erforscht werden.

Ferner konnten die Verbindungen PtSbX ($X = S, Se$) synthetisiert und im Fall von $X = S$ analog zu PtInTe charakterisiert, sowie mit DFT Rechnungen komplettiert werden. Für PtSbSe konnten keine geeigneten Kristalle für die Einkristallstrukturanalyse gefunden werden, weshalb theoretische Rechnungen zusätzlich zu Pulverdiffraktometriedaten verwendet wurden, um ein Strukturmodell aufzustellen. Beide Verbindungen konnten dem Ullmannit Strukturtyp (Raumgruppe *P2₁3*, 198) zugeordnet werden und zeigen Diamagnetismus, der wahrscheinlich den erwarteten schwachen Pauli-Paramagnetismus überdeckt. Die Herstellung von kompakten Tabletten erwies sich auch bei diesen Verbindungen als problematisch. In zukünftigen Arbeiten sollten passende Synthesebedingungen für eine phasenreine Darstellung von PtSbS, sowie Methoden zur Herstellung von möglichst dichten Tabletten gefunden werden, um die thermoelektrischen Eigenschaften zu untersuchen.

Des Weiteren wurden die Systeme Ni-Ge-As und CoSbTe röntgenographisch untersucht. Da

im Periodensystem nebeneinander platzierte Elemente von Röntgenstrahlen nur unzureichend unterschieden werden können, wurden binäre und ternäre Strukturmodelle anhand von Einkristalldaten aufgestellt. Davon konnten im Anschluss mit Hilfe von DFT Rechnungen ternäre Ordnungsvarianten abgeleitet und diskutiert werden. Für beide Verbindungen konnte ein plausibles ternäres Strukturmodell mit der Costitbit Struktur und Raumgruppe $Pmn2_1$ erarbeitet werden. EDX Messungen zeigten im Rahmen der Unterscheidungsproblematik, dass die Elemente in CoSbTe im Verhältnis von 1:1:1 vorliegen und im Fall von NiGeAs wahrscheinlich eine Hauptphase mit Arsenüberschuss gebildet wird. Für eine exaktere Strukturlösung bzw. Bestätigung der ternären Ordnungsvarianten der beiden Verbindungen und einer Unterscheidung der im Periodensystem nebeneinander platzierten Elemente, sollten in Zukunft passende Charakterisierungsmethoden wie Neutronenbeugung oder Mößbauer-Spektroskopie zum Einsatz kommen. Dazu sollten Synthesebedingungen und Methoden für die phasenreine Darstellung und Zucht von geeigneten Einkristallen gefunden werden.

Im zweiten Teil wurden bereits bekannte Verbindungen mit Shandit Struktur auf deren Eignung als thermoelektrische Materialien untersucht. Dazu wurden $\text{Ni}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$, $\text{Ni}_3\text{Pb}_2\text{Se}_2$, $\text{Ni}_3\text{In}_2\text{S}_2$, $\text{Ni}_3\text{In}_2\text{Se}_2$ und die Mischungsreihe $\text{Ni}_3\text{Pb}_2\text{S}_{2-x}\text{Se}_x$ mit $x = 0.25, 0.5, 1, 1.5, 1.75$ synthetisiert und mittel Pulverdiffraktometrie und einem PPMS charakterisiert. Es zeigte sich, dass $\text{Ni}_3\text{Pb}_2\text{SSe}$ mit einem ZT Wert von 0.025 bei 400 K den höchsten Wert unter den untersuchten Verbindungen aufwies. Damit konnte gezeigt werden, dass die Substitution von Schwefel durch Selen einen positiven Einfluss auf die thermoelektrischen Eigenschaften hat. In einer zukünftigen Arbeit könnten weitere Substitutionsversuche unternommen und gängige Verfahren zur Steigerung des ZT Wertes, wie beispielsweise Nanostrukturierung, verwendet werden. Ebenso sollten Verfahren (u. a. Heißpressen, Spark-Plasma-Sintern) zur Herstellung von kompakten Tabletten für die thermoelektrischen Messungen getestet werden, da Korngrenzen oder Lufteinschlüsse einen großen Einfluss auf die Ergebnisse haben können.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Entwicklung des Primärenergiebedarfs Deutschlands und Zielsetzung für 2020 bzw. 2050.	15
Abbildung 2: Ternäres Phasendiagramm des allgemeinen Systems <i>MAX</i> . Wichtige binäre und ternäre Zusammensetzungen sind mit schwarzen Quadraten gekennzeichnet.....	16
Abbildung 3: Geöffneter Muffelofen mit aufrecht platzierter Quarzglasampulle.	20
Abbildung 4: Schematischer Aufbau des Pulverdiffraktometers mit Transmissionsgeometrie.	23
Abbildung 5: Verwendetes Pulverdiffraktometer der Firma STOE mit Transmissionsgeometrie.	24
Abbildung 6: Probenträger aus Aluminium mit aufgeklebtem Leit-Tab für EDX Messungen.	26
Abbildung 7: Prinzipieller Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops.	27
Abbildung 8: Supraleitende Detektorspule in eigener Darstellung nach QUANTUM DESIGN. .	28
Abbildung 9: Schematische Darstellung der magnetischen Momente in den verschiedenen Arten des Magnetismus.	30
Abbildung 10: Schematische Darstellung eines Diamagneten der ein externes Feld abstößt.	31
Abbildung 11: Schematische Darstellung eines Paramagneten der das externe Feld anzieht.	32
Abbildung 12: Auftragung von Temperatur gegen die inverse molare Suszeptibilität zur Veranschaulichung von Curie- und Curie-Weiss-Paramagnetismus. Mit T_C als Curie-Temperatur und T_N als Neel-Temperatur.	32
Abbildung 13: Schematische Darstellung der irreversiblen Magnetisierung von Ferromagneten im Feld H	33
Abbildung 14: Bildliche Darstellung eines reversiblen Phasenüberganges von ferromagnetischen (FM) zu paramagnetischen (Para) Eigenschaften bei T_C	34
Abbildung 15: Schematische Darstellung der inversen Suszeptibilität gegen T zur Veranschaulichung des reversiblen Übergangs von antiferromagnetischen (AF) zu paramagnetischen (Para) Curie-Weiß Verhalten bei T_N	35

Abbildung 16: Schematische Darstellung einer zfc/fc Messung an einem Ferromagneten zur Visualisierung von irreversiblen magnetischen Verhalten.....	36
Abbildung 17: Zeitliche Abfolge der Entdeckung ausgewählter Supraleiter und deren Sprungtemperaturen.	37
Abbildung 18: Schematische Darstellung der feldabhängigen Magnetisierung von idealen Supraleitern von Typ-I und Typ-II.....	38
Abbildung 19: Modelhafte Darstellung einer irreversiblen Hysteresekurve von Supraleitern wie $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ zur Veranschaulichung des Einflusses von Defekten in Realsystemen	39
Abbildung 20: Schematische Darstellung einer zfc/fc Messung eines supraleitenden Materials zur Visualisierung des irreversiblen Verhaltens und zur Bestimmung von T_C , Meisner-Effekt und magnetischer Abschirmung	40
Abbildung 21: Schematische Darstellung der wichtigsten thermoelektrischen Parameter in Abhängigkeit der Ladungsträgerkonzentration n . Mit dem Seebeckkoeffizienten S , der elektrischen Leitfähigkeit σ , dem elektronischen- (κ_E) und Gitter-Anteil (κ_L) der Wärmeleitfähigkeit und dem dimensionslosen Gütefaktor ZT	42
Abbildung 22: a) Vollautomatisches PPMS der Firma QUANTUM DESIGN. Links der gekühlte Dewar mit Messsystemen und rechts das Computerterminal zur Datenerfassung. b) Lage der Sonde innerhalb des Dewars. c) Links die Probensonde und rechts ein vergrößerter Querschnitt für eine verbesserte Sicht auf die Lage (Puck) der Probe.	43
Abbildung 23: 2-Punkt Kontaktierung zur Messung der thermoelektrischen Eigenschaften ..	43
Abbildung 24: Verwendete Fadensäge des Typs WS22 der Firma K.D. UNIPRESS.	44
Abbildung 25: Links: Mit Fadensäge zugeschnittene 4-Punkt kontaktierte Probe. Rechts: Puck mit montierter und kontaktierter Probe	45
Abbildung 26: Links: Elementarzelle von Pyrit (FeS_2) in der Raumgruppe $Pa\bar{3}$ mit eingezeichneten $[\text{S}_2]^{2-}$ Hanteln in den Oktaederlücken. Rechts: Eckenverknüpfung der Anion Oktaeder mit Fe als Zentralatom.	49
Abbildung 27: Links: Oktaedrische Koordination der $[\text{S}_2]^{2-}$ Hantel innerhalb der Pyritstruktur. Rechts: Oktaedrische Koordination der Anionen um das Zentralatom Eisen.....	50
Abbildung 28: Relative Orientierung der $[\text{S}_2]^{2-}$ Hanteln zueinander um das zentrale Eisenatom in Pyrit (links) und Markasit (rechts). Die oktaedrische Koordination von Fe ist durch gestrichelte Linien angedeutet.....	50

Abbildung 29: Links: Elementarzelle von Markasit (FeS_2) in der Raumgruppe Pnnm mit eingezeichneten $[\text{S}_2]^{2-}$ Hanteln. Rechts: Schematische Darstellung der Verknüpfung von Schwefel Oktaedern um Fe.	51
Abbildung 30: Links: Oktaedrische Koordination der $[\text{X}_2]^{n-}$ bzw. $[\text{AX}]^{m-}$ Hanteln mit Ausrichtung auf gegenüberliegende Flächenmitten. Rechts: Sich durchdringende Tetraeder Koordination der Hantelatome und angedeutete Lage der Hantel innerhalb der Oktaederkoordination.	52
Abbildung 31: Links: Kubisch flächenzentrierte Elementarzelle mit eingezeichneten Oktaederlücken (Dreiecke). Rechts: Projektion der für das Ordnungsschema wichtigen Oktaederlücken auf eine zweidimensionale Darstellung.	53
Abbildung 32: Orientierungsmöglichkeiten der heteroatomaren Hantel $[\text{AX}]^{m-}$ mit Ausrichtung zu den Flächenmitten von gegenüberliegenden Dreiecken des Oktaeders. Atome die vor der Zeichenebene liegen sind größer gezeichnet als Atome die dahinter liegen	54
Abbildung 33: Symmetriestammbäume von Pyrit und Markasit zur Veranschaulichung der Gruppe-Untergruppe Beziehungen.	56
Abbildung 34: Elementarzelle und zweidimensionales (a - c Ebene) Projektionsschema von Pyrit (FeS_2). Unter-schiedliche Farben der Bindung deuten die Verschiebung zueinander um $1/2 b$ in Bezug auf die Elementarzelle an.	56
Abbildung 35: Elementarzelle und zweidimensionales (a - c Ebene) Projektionsschema von Ullmannit (NiSbS). Unterschiedliche Farben der Bindung deuten die Verschiebung zueinander um $1/2 b$ an.	57
Abbildung 36: Elementarzelle und zweidimensionales (a - c Ebene) Projektionsschema von PtSnS . Unterschiedliche Farben der Bindung deuten die Verschiebung zueinander um $1/2 b$ (bzgl. der Pyritzelle) an.	57
Abbildung 37: Elementarzelle und zweidimensionales (a - c Ebene) Projektionsschema von PdSe_2 bzw. $\beta\text{-HgO}_2$. Unterschiedliche Farben der Bindung deuten die Verschiebung zueinander um $1/2 b$ an.	58
Abbildung 38: In Richtung c -Achse verdoppelte Elementarzelle und zweidimensionales (a - c Ebene) Projektions-schema von Pararammelsbergit (NiAs_2). Unterschiedliche Farben der Bindung deuten die Verschiebung zueinander um $1/2 b$ (bzgl. der Pyritzelle) an. Die Kästen kennzeichnen die Pyrit- (schwarz) und Markasit-Einheiten (rot).	59
Abbildung 39: In Richtung c -Achse verdoppelte Elementarzelle und zweidimensionale (a - c Ebenen) Projektionsschemata der Varianten 61 a (links) und 61 b (rechts), mit allen acht möglichen Hantelorientierungen von Paracostibit (CoSbS). Unterschiedliche Farben der Bindung deuten die Verschiebung zueinander um $1/2 b$ (bzgl. der Pyritzelle) an.	60

Abbildung 40: Elementarzelle und zweidimensionales (a - b Ebene) Projektionsschema von Cobaltit (CoAsS). Unterschiedliche Farben der Bindung deuten die Verschiebung zueinander um $1/2 c$ an.	60
Abbildung 41: Elementarzelle und zweidimensionales (b - c Ebene) Projektionsschema von Markasit (FeS ₂). Unterschiedliche Farben der Bindung deuten die Verschiebung zueinander um $1/2 a$ an.	61
Abbildung 42: Elementarzelle und zweidimensionales (b - c Ebene) Projektionsschema von Costibit (CoSbS). Unterschiedliche Farben der Bindung deuten die Verschiebung zueinander um $1/2 a$ (bzw. $1/2 b$ bzgl. der Pyritzelle) an.	62
Abbildung 43: Elementarzelle und zweidimensionales (b - c Ebene) Projektionsschema von Arsenopyrit (FeAsS). Unterschiedliche Farben der Bindung deuten die Verschiebung zueinander ($1/2 b$ bzgl. der Pyritzelle) an.	62
Abbildung 44: Elementarzelle und zweidimensionales (b - c Ebene) Projektionsschema von CoSb ₂ . Unterschiedliche Farben der Bindung deuten die Verschiebung zueinander ($1/2 b$ bzgl. der Pyritzelle) an.	63
Abbildung 45: Elementarzelle und zweidimensionales (b - c Ebene) Projektionsschema von Alloclasit (CoAsS). Unterschiedliche Farben der Bindung deuten die Verschiebung zueinander ($1/2 b$ bzgl. der Pyritzelle) an.	64
Abbildung 46: Schematische Darstellung der Ausrichtung der $[C_2]^{2-}$ Hantel (schwarz) auf die Spitzen der oktaedrischen Koordination durch Ca Atome (weiß).	65
Abbildung 47: Elementarzelle und zweidimensionales (b - c Ebene) Projektionsschema von CaC ₂ . Unterschiedliche Farben der Bindung deuten die Verschiebung zueinander um $1/2 a$ (bzw. $1/2 b$ bzgl. der Pyritzelle) an.	65
Abbildung 48: Schematische Darstellung der Koordination von Ca (weiß) um die homoatomaren $[C_2]^{2-}$ (schwarz) Hanteln mit Ausrichtung auf die Kanten des Oktaeders.	66
Abbildung 49: Elementarzelle und zweidimensionales Projektionsschema von CaC ₂ -II. Unterschiedliche Farben der Bindung deuten die Verschiebung zueinander an.	66
Abbildung 50: Schematische Darstellung der oktaedrischen Koordination der $[C_2]^{2-}$ Hanteln mit unterschiedlichen Ausrichtungen (Spitzen bzw. Flächenmitten).	67
Abbildung 51: Elementarzelle und zweidimensionales (a - c Ebene) Projektionsschema von CaC ₂ -III. Unterschiedliche Farben der Bindung deuten die Verschiebung zueinander (um $1/2 b$ bzgl. der Pyritzelle) an.	67

Abbildung 52: Projektionsschemata der Pyrit und Markasit Strukturfamilie sowie deren Verwandte.	68
Abbildung 53: Vergleich des experimentellen (oben) und simulierten (unten) Pulverdiffraktogramms von PtInTe.....	70
Abbildung 54: Elementarzelle von PtInTe mit angedeuteten kanten- und eckenverknüpften Oktaedern um die Pt Atome.	73
Abbildung 55: Rechts: Oktaederpaar mit gemeinsamer In-In Kante um Pt Atome. Links: Überlappende tetraedrische Koordination der Anionen.	74
Abbildung 56: Schematische Darstellung der Verknüpfungsarten der Anionen Oktaeder um die M Atome von Pyrit (P) und Markasit (M), sowie deren alternierende Kombination in PtInTe.	75
Abbildung 57: Mit GGA berechnete EoS von PtInTe. Das Volumen der Elementarzellen ist auf $Z = 1$ normiert	78
Abbildung 58: Mit LDA berechnete EoS von PtInTe. Das Volumen der Elementarzellen ist auf $Z = 1$ normiert	78
Abbildung 59: Mit HSE06 berechnete EoS von PtInTe. Das Volumen der Elementarzellen ist auf $Z = 1$ normiert	79
Abbildung 60: Nicht-relativistische Bandstruktur von PtInTe	81
Abbildung 61: Voll-relativistisch berechnete Bandstruktur von PtInTe.....	82
Abbildung 62: Ergebnis der feldabhängigen magnetischen Messung von PtInTe. Im Diagramm ist die Massenmagnetisierung M_g [emu/g] gegen das Feld [Oe] aufgetragen.	83
Abbildung 63: Schematische Darstellung des Zusammenhangs von magnetischen und elektronischen Eigenschaften mit der Valenzelektronenzahl von Verbindungen der Pyrit und Markasit Strukturfamilie.	84
Abbildung 64: REM Aufnahme von PtInTe mit 200facher Vergrößerung.	86
Abbildung 65: Schematische Darstellung der relativen Orientierung der heteroatomaren Hanteln zueinander um Pt in PtInTe.	87
Abbildung 66: Elementarzelle von PtInTe mit eingezeichneten Hanteln und davon abgeleitetes Projektionsschema.....	88

Abbildung 67: Vergleich des experimentellen (oben) und simulierten (unten) Pulverdiffraktogramms von PtSbS.....	90
Abbildung 68: Vergleich des experimentellen (oben) und simulierten (unten) Pulverdiffraktogramms von PtSbSe.	91
Abbildung 69: Schematische Darstellung der Elementarzelle von PtSbS mit angedeuteter Eckenverknüpfung der Koordinationspolyeder um Pt.	95
Abbildung 70: Vergleich der dreidimensionalen Netzwerke aus eckenverknüpften Oktaedern von PtSbS (links) im Ullmannit Strukturtyp und Pyrit (rechts).	95
Abbildung 71: Koordinationspolyeder um Pt und heteroatomare Hanteln in PtSbS.	96
Abbildung 72: Mit HSE berechnete EoS von PtSbS. Das Volumen der Elementarzellen ist auf $Z = 1$ normiert	98
Abbildung 73: Skalar-relativistische Darstellung der Bandstruktur von PtSbS	100
Abbildung 74: Mit LDA berechnete EoS von PtSbSe. Das Volumen der Elementarzellen ist auf $Z = 1$ normiert	101
Abbildung 75: Mit HSE06 berechnete EoS von PtSbSe. Das Volumen der Elementarzellen ist auf $Z = 1$ normiert	101
Abbildung 76: Mit GGA berechnete EoS von PtSbSe. Das Volumen der Elementarzellen ist auf $Z = 1$ normiert	102
Abbildung 77: Mit B3LYP berechnete EoS von PtSbSe. Das Volumen der Elementarzellen ist auf $Z = 1$ normiert	102
Abbildung 78: Skalar-relativistische Darstellung der Bandstruktur von PtSbSe.....	104
Abbildung 79: Feldabhängige Messung der magnetischen Eigenschaften von PtSbS.	105
Abbildung 80: Feldabhängige Messung der magnetischen Eigenschaften von PtSbSe.	105
Abbildung 81: REM Aufnahmen von PtSbS (links) und PtSbSe (rechts).	106
Abbildung 82: Relative Orientierung der heteroatomaren Hanteln in PtSbS (links) und Pyrit (rechts).....	108
Abbildung 83: Elementarzelle und davon abgeleitetes zweidimensionales Projektionsschema von PtSbS.	108

Abbildung 84: Vergleich des experimentell bestimmten Pulverdiffraktogramms (oben) mit dem aus Einkristalldaten simulierten Reflexmuster (unten). *Nebenphase.....	113
Abbildung 85: Vergleich des experimentell bestimmten Pulverdiffraktogramms (oben) mit dem simulierten und leicht modifizierten Reflexmuster von NiAs (unten).	114
Abbildung 86: Vergleich des experimentellen Pulverdiffraktogramms (oben) mit dem aus VASP Daten des Modells mit der Raumgruppe 31 (Aufstellung <i>a</i>) simulierten Reflexmuster (unten) des Systems NiGeAs.....	115
Abbildung 87: Vergleichende Darstellung der Pulverdiffraktogramme der Ansätze mit den formalen Zusammensetzungen NiGe _{1.5} As _{0.5} , NiGeAs und NiGe _{0.5} As _{1.5}	116
Abbildung 88: Links: Elementarzelle des ungeordneten Strukturmodells mit angedeuteter Polyederverknüpfung. Rechts: Verknüpfungsweise der [Ge _{6-x} As _x] Oktaeder um Ni.....	117
Abbildung 89: Energie-Volumen Diagramm der aus VASP Daten berechneten Strukturvarianten für NiGeAs. Das Volumen ist auf Z=1 normiert.....	118
Abbildung 90: Vergleichende Darstellung des Aufbaus der Anionen Oktaeder bzw. Schichten der ternären Ordnungsvarianten RG31 (links) und RG10 (rechts).	120
Abbildung 91: Schematische Darstellung der Elementarzellen mit eingezeichneten Anionen Hanteln der Modelle mit den Raumgruppen 10, 14, 19 und 31 (Aufstellung <i>a</i>), sowie daraus resultierende zweidimensionale Projektionsschemata.	121
Abbildung 92: Skalar-relativistische Bandstruktur NiGeAs Strukturmodells mit der Raumgruppe 31 (Aufstellung <i>a</i>).....	123
Abbildung 93: REM Aufnahme des Ansatzes Ni ₃ Ge ₂ As ₂	124
Abbildung 94: Vergleichende Darstellung des experimentellen Pulverdiffraktogramms (oben) von CoSbTe mit einem bereits veröffentlichten Reflexmuster (unten). *Reflexe der Nebenphase.	128
Abbildung 95: Vergleich des empirischen Reflexmusters (oben) mit dem aus VASP Daten simulierten Pulverdiffraktogramm des Strukturtyps mit RG31 (Aufstellung <i>a</i>).....	130
Abbildung 96: Links: Elementarzelle des ungeordneten Strukturmodells mit angedeuteter Polyederverknüpfung. Rechts: Verknüpfungsweise der [Sb _{6-x} Te _x] Oktaeder um Co.....	133
Abbildung 97: Energie-Volumen Diagramm der aus VASP Daten berechneten Strukturtypen für CoSbTe. Das Volumen ist auf Z=1 normiert.....	134

Abbildung 98: Schematische Darstellung des prinzipiellen Verknüpfungsmusters von CoSbTe in den verschiedenen Strukturen mit RG31 (Aufstellung <i>a</i>) bzw. 4 (links) und der RG14 (rechts).....	136
Abbildung 99: Schematische Darstellung der Elementarzellen von CoSbTe mit eingezeichneten Anionen Hanteln in den Strukturmodellen mit den Raumgruppen 31(<i>a</i>), 14 und 4, sowie daraus resultierende zweidimensionale Projektionsschemata.	137
Abbildung 100: Skalar-relativistische Bandstruktur von CoSbTe mit Costibit Struktur und Raumgruppe $Pmn2_1$ (31, Aufstellung <i>a</i>)	139
Abbildung 101: REM Aufnahme des Ansatzes CoSbTe.	140
Abbildung 102: Schematische Darstellung der Ableitung des Halbantiperowskit mit der allgemeinen Formel $M_{3/2}AX$ von der Perowskit Struktur (MAX_3).	142
Abbildung 103: Schematische Darstellung zur Unterscheidung der Ordnungsvarianten des HAP anhand von Flächen einer kubisch innenzentrierten 2x2x2 Superzelle.	143
Abbildung 104: Elementarzelle von Shandit in hexagonaler Aufstellung.	146
Abbildung 105: Vergleich des experimentellen (oben) und simulierten (unten) Pulverdiffraktogramms von $Ni_3Pb_2S_2$	148
Abbildung 106: Skalar-relativistisch berechnete Bandstruktur von $Ni_3Pb_2S_2$	149
Abbildung 107: Ergebnisse der thermoelektrischen Messungen von $Ni_3Pb_2S_2$ mit Hilfe des PPMS.....	149
Abbildung 108: Vergleich des experimentellen (oben) und simulierten (unten) Pulverdiffraktogramms von $Ni_3Pb_2Se_2$	151
Abbildung 109: Skalar-relativistisch berechnete Bandstruktur von $Ni_3Pb_2Se_2$	152
Abbildung 110: Ergebnisse der thermoelektrischen Messungen von $Ni_3Pb_2Se_2$ mit Hilfe des PPMS.....	153
Abbildung 111: Vergleich des experimentellen (oben) und simulierten (unten) Pulverdiffraktogramms von Ni_3Pb_2SSe	154
Abbildung 112: Vergleichende Darstellung der Pulverdiffraktogramme der verschiedenen Verbindungen der Mischungsreihe des Systems $Ni_3Pb_2S_{2-x}Se_x$. Die ternären Verbindungen $Ni_3Pb_2S_2$ ($x = 0$) und $Ni_3Pb_2Se_2$ ($x = 2$) sind in schwarzer Farbe dargestellt.	155
Abbildung 113: Skalar-relativistisch berechnete Bandstruktur von Ni_3Pb_2SSe	156

Abbildung 114: Ergebnisse der thermoelektrischen Messungen von $\text{Ni}_3\text{Pb}_2\text{SSe}$ mit Hilfe des PPMS.....	157
Abbildung 115: Vergleich des experimentellen (oben) und simulierten (unten) Pulverdiffraktogramms von $\text{Ni}_3\text{In}_2\text{S}_2$	160
Abbildung 116: Skalar-relativistisch berechnete Bandstruktur von $\text{Ni}_3\text{In}_2\text{S}_2$	160
Abbildung 117: Ergebnisse der thermoelektrischen Messungen von $\text{Ni}_3\text{In}_2\text{S}_2$ mit Hilfe des PPMS.....	161
Abbildung 118: Vergleich des experimentellen (oben) und simulierten (unten) Pulverdiffraktogramms von $\text{Ni}_3\text{In}_2\text{Se}_2$	163
Abbildung 119: Skalar-relativistisch berechnete Bandstruktur von $\text{Ni}_3\text{In}_2\text{Se}_2$	163
Abbildung 120: Ergebnisse der thermoelektrischen Messungen von $\text{Ni}_3\text{In}_2\text{Se}_2$ mit Hilfe des PPMS.....	164
Abbildung 121: Vergleich der Pulverdiffraktogramme des Ansatzes PtSbTe (oben) und PtSb_2 (unten). Die Nebenphase ist mit * gekennzeichnet.	201
Abbildung 122: Vergleich des experimentellen Pulverdiffraktogramms von NiGeAs (oben) mit dem Reflexmuster von NiAs_2 (unten).	207
Abbildung 123: Vergleich des experimentellen Pulverdiffraktogramms von NiGeAs (oben) mit dem aus VASP Daten des Strukturtyps mit Raumgruppe 10 simulierten Reflexmuster (unten).	207
Abbildung 124: Vergleich des experimentellen Pulverdiffraktogramms von NiGeAs (oben) mit dem aus VASP Daten des Strukturtyps mit Raumgruppe 14 simulierten Reflexmuster (unten).	208
Abbildung 125: Vergleich des experimentellen Pulverdiffraktogramms von NiGeAs (oben) mit dem aus VASP Daten des Strukturtyps mit Raumgruppe 19 simulierten Reflexmuster (unten).	208
Abbildung 126: Vergleich des experimentellen Pulverdiffraktogramms von NiGeAs (oben) mit dem aus VASP Daten des Strukturtyps mit Raumgruppe 31 simulierten Reflexmuster (unten).	209
Abbildung 127: Schematische Darstellung der Oktaederverknüpfung innerhalb der Schichtstruktur des Strukturtyps mit RG19.	209

Abbildung 128: Schematische Darstellung der Oktaederverknüpfung innerhalb der Schichtstruktur des Strukturtyps mit RG14.	210
Abbildung 129: Vergleich des experimentellen Pulverdiffraktogramms von CoSbSe (oben) mit einem aus publizierten Daten simulierten Reflexmuster. ²¹⁷	212
Abbildung 130: Vergleich des experimentellen Pulverdiffraktogramms von CoSbTe (oben) mit einem aus Einkristalldaten (CoTe ₂ als Beispiel für die beiden ungeordneten Modelle) simulierten Reflexmuster.	215
Abbildung 131: Vergleich des experimentellen Pulverdiffraktogramms von CoSbTe (oben) mit einem aus Einkristalldaten (ternäres Strukturmodell CoSbTe, RG31) simulierten Reflexmuster.	216
Abbildung 132: Vergleich des experimentellen Pulverdiffraktogramms von CoSbTe (oben) mit dem aus VASP Daten des Strukturtyps mit der Raumgruppe 4 simulierten Reflexmuster (unten).	216
Abbildung 133: Vergleich des experimentellen Pulverdiffraktogramms von CoSbTe (oben) mit dem aus VASP Daten des Strukturtyps mit der Raumgruppe 14 simulierten Reflexmuster (unten).	217
Abbildung 134: Vergleich des experimentellen Pulverdiffraktogramms von CoSbTe (oben) mit dem aus VASP Daten des Strukturtyps mit der Raumgruppe 31 simulierten Reflexmuster (unten).	217

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Auflistung der im Laufe der vorliegenden Arbeit verwendeten Chemikalien.	20
Tabelle 2: Temperaturprogramm des ersten Schrittes der Reinigung von Arsen.	21
Tabelle 3: Temperaturprogramm des zweiten Schritts der Resublimation von Arsen.	21
Tabelle 4: Auflistung der groben Größenordnungen der magnetischen Suszeptibilität der verschiedenen Arten des Magnetismus.	30
Tabelle 5: Wichtige Strukturdaten der Verbindungen innerhalb der Pyrit und Markasit Strukturfamilie.	55
Tabelle 6: Relevante kristallographische Verfeinerungsdaten, sowie Messparameter für PtInTe.	71
Tabelle 7: Vergleich der Gitterparameter von PtInTe aus der Indizierung der Einkristalldaten und des Pulverdiffraktogramms.	71
Tabelle 8: Lageparameter und isotroper Auslenkungsparameter von PtInTe.	72
Tabelle 9: Anisotrope Auslenkungsparameter von PtInTe.	72
Tabelle 10: Atomabstände der ersten Koordinationssphäre für PtInTe.	75
Tabelle 11: Gitterparameter, M-M Abstände und Valenzelektronenzahl für Verbindungen mit Paracostibit Struktur.	76
Tabelle 12: Berechnete Gitterparameter, Zellvolumina und Dichten im Vergleich zu den experimentell bestimmten Werten von PtInTe.	80
Tabelle 13: Durch DFT Rechnungen optimierte Lageparameter für PtInTe.	80
Tabelle 14: Berechnete interatomare Abstände im Vergleich zu den Werten aus der Einkristallstrukturanalyse von PtInTe.	81
Tabelle 15: Ergebnisse der EDX-Messung an einer Pulverförmigen Probe von PtInTe.	86
Tabelle 16: Relevante kristallographische Verfeinerungsdaten, sowie Messparameter für PtSbS.	92
Tabelle 17: Vergleich der Gitterparameter von PtSbS.	93
Tabelle 18: Lageparameter und isotroper Auslenkungsparameter von PtSbS.	93

Tabelle 19: Anisotrope Auslenkungsparameter von PtSbS.	93
Tabelle 20: Strukturdaten aus der Einkristallstrukturanalyse von Verbindungen die im Ullmannit Typ kristallisieren. *Eigene Arbeit.	94
Tabelle 21: Wichtige interatomare Abstände in PtSbS.	96
Tabelle 22: M-M Distanzen in Verbindungen mit Ullmannit Struktur.	97
Tabelle 23: Berechnete Gitterparameter, Zellvolumina und Dichten im Vergleich zu den experimentell bestimmten Werten von PtSbS.	99
Tabelle 24: Durch DFT Rechnungen optimierte Lage-parameter für PtSbS.	99
Tabelle 25: Berechnete interatomare Abstände im Vergleich zu den Werten aus der Einkristallstrukturanalyse von PtSbS.	99
Tabelle 26: Berechnete Gitterparameter, Zellvolumina und Dichten im Vergleich zu den experimentell bestimmten Werten von PtSbSe.	103
Tabelle 27: Durch DFT Rechnungen optimierte Lageparameter für PtSbSe.	103
Tabelle 28: Berechnete interatomare Abstände von PtSbSe.	104
Tabelle 29: Ergebnisse der EDX-Messung an einer Pulverförmigen Probe von PtSbS.	107
Tabelle 30: Ergebnisse der EDX-Messung an einer Pulverförmigen Probe von PtSbSe.	107
Tabelle 31: Relevante kristallographische Verfeinerungsdaten, sowie Messparameter für Ni-Ge-As.	110
Tabelle 32: Vergleich der Gitterparameter von NiAs ₂ und NiGe ₂ mit den experimentell gefundenen Werten aus der Einkristallstrukturanalyse und Pulverdiffraktometrie.	111
Tabelle 33: Lageparameter und isotroper Auslenkungsparameter des Systems Ni-Ge-As. ..	111
Tabelle 34: Anisotrope Auslenkungsparameter des Systems Ni-Ge-As.	112
Tabelle 35: Vergleich der Gitterparameter der berechneten ternären Varianten mit experimentell gefundenen Daten. * Berechnete Strukturtypen.	119
Tabelle 36: Durch DFT Rechnungen optimierte Lageparameter für NiGeAs in den Modellen mit Raumgruppe 31.	119

Tabelle 37: Interatomare Abstände der ersten Koordinationssphäre des binären Strukturmodells im Vergleich zu den berechneten ternären Varianten und NiAs ₂ .	122
Tabelle 38: Ergebnisse der EDX-Messung an einer Pulverförmigen Probe von Ni ₃ Ge ₂ As ₂ .	124
Tabelle 39: Vergleich der Gitterparameter von CoSbTe mit publizierten Werten von ternären und binären Verbindungen des Systems Co-Sb-Te.	129
Tabelle 40: Relevante kristallographische Verfeinerungsdaten, sowie Messparameter für CoSbTe.	131
Tabelle 41: Lageparameter und isotroper Auslenkungsparameter von CoSbTe in den verschiedenen Strukturmodellen.	132
Tabelle 42: Anisotrope Auslenkungsparameter von CoSbTe in den verschiedenen Strukturmodellen.	132
Tabelle 43: Vergleich der Gitterparameter der berechneten ternären Varianten mit experimentell gefundenen Daten. * Berechnete Strukturtypen.	135
Tabelle 44: Durch DFT Rechnungen optimierte Lageparameter für CoSbTe in den Modellen mit Raumgruppe 31.	135
Tabelle 45: Interatomare Abstände der ersten Koordinationssphäre der Strukturmodelle im Vergleich zu den berechneten ternären Varianten und CoTe ₂ .	137
Tabelle 46: Ergebnisse der EDX-Messung an einer Pulverförmigen Probe von CoSbTe.	140
Tabelle 47: Auflistung der bekannten und veröffentlichten Verbindungen mit Shandit Struktur. *Berechnet.	144
Tabelle 48: Auflistung der bekannten und veröffentlichten Verbindungen mit Parkerit- Struktur und abweichenden Raumgruppen.	145
Tabelle 49: Ergebnisse der Indizierung der verschiedenen Zusammensetzungen des Systems Ni ₃ Pb ₂ S _{2-x} Se _x mit x = 0, 0.25, 0.5, 1, 1.5, 1.75, 2.	156
Tabelle 50: Synthesebedingungen für die Untersuchungen zum ternären System Pt-In-Te.	193
Tabelle 51: Verwendeter Basissatz von Pt.	195
Tabelle 52: Verwendeter Basissatz von In.	196
Tabelle 53: Verwendeter Basissatz von Te.	197

Tabelle 54: Synthesebedingungen für die Untersuchungen zum ternären System PtSbX (X = S, Se, Te).	198
Tabelle 55: Verwendeter Basissatz von Pt.	201
Tabelle 56: Verwendeter Basissatz von Sb.	202
Tabelle 57: Verwendeter Basissatz von S.	203
Tabelle 58: Verwendeter Basissatz von Se.	204
Tabelle 59: Synthesebedingungen für die Untersuchungen zum ternären System Ni-Ge-As.	205
Tabelle 60: Synthesebedingungen für die Untersuchungen zum ternären System Co-Sb-X (X = Se, Te).	211
Tabelle 61: Synthesebedingungen für die Untersuchungen zum ternären System Ni ₃ Pb ₂ S ₂	218
Tabelle 62: Synthesebedingungen für die Untersuchungen zum ternären System Ni ₃ Pb ₂ Se ₂	220
Tabelle 63: Synthesebedingungen für die Untersuchungen der Mischungsreihe zum System Ni ₃ Pb ₂ S _{2-x} Se _x	222
Tabelle 64: Synthesebedingungen für die Untersuchungen zum ternären System Ni ₃ In ₂ S ₂	229
Tabelle 65: Synthesebedingungen für die Untersuchungen zum ternären System Ni ₃ In ₂ Se ₂	231

Literaturverzeichnis

1. Pielnhofer, F. *Stabilität und neue Materialeigenschaften ternärer Verbindungen - DFT-Modellierungen und experimentelle Untersuchungen*. Dissertation, **2014**.
2. <https://www.umweltbundesamt.de/daten/energie/primaerenergieverbrauch> (Zugriff: Januar 2018).
3. https://www.bundesregierung.de/Webs/Breg/DE/Themen/Energiewende/Fragen-Antworten/1_Allgemeines/1_warum/_node.html (Zugriff: Januar 2018).
4. Klaus, T.; Vollmer, C.; Werner, K.; Lehmann, H.; Müschen, K. Energieziel 2050: 100% Strom aus erneuerbaren Quellen; *Umweltbundesamt*: Dessau-Roßlau, **2010**.
5. <https://ag-energiebilanzen.de/10-0-Auswertungstabellen.html> (Zugriff: Januar 2018).
6. Vining, C. B., *Nature Materials* **2009**, 8, 83.
7. Liebl, J.; Neugebauer, S.; Eder, A.; Linde, M.; Mazar, B.; Stütz, W., *MTZ worldwide* **2009**, 70 (4), 4-11.
8. O'Brien, R. C.; Ambrosi, R. M.; Bannister, N. P.; Howe, S. D.; Atkinson, H. V., *Journal of Nuclear Materials* **2008**, 377 (3), 506-521.
9. Bachhuber, F.; Krach, A.; Furtner, A.; Söhnel, T.; Peter, P.; Rothballer, J.; Weihrich, R., *J. Solid State Chem.* **2015**, 226, 29-35.
10. Yan, W.; Pielnhofer, F.; Tragl, S. A.; Weihrich, R., *Z. anorg. allg. Chem.* **2015**, 641 (3-4), 543-548.
11. Bos, J. W. G.; Cava, R. J., *Solid State Communications* **2007**, 141 (1), 38-41.
12. Liang, Y.; Schnelle, W.; Oeschler, N.; Budnyk, S.; Grin, Y., *Z. Kristallogr.* **2011**, 226.
13. Weihrich, R.; Kurowski, D.; Stückl, A. C.; Matar, S. F.; Rau, F.; Bernert, T., *J. Solid State Chem.* **2004**, 177 (7), 2591-2599.
14. Hulliger, F., *Nature* **1963**, 200 (4911), 1064-1065.
15. Hulliger, F., *Nature* **1963**, 198, 1081.
16. Hulliger, F.; Müller, J., *Physics Letters* **1963**, 5 (4), 226-227.
17. Hulliger, F.; Mooser, E., *J. Phys. Chtm. Solids* **1965**, 26 (2), 429-433.
18. Johnston, W. D.; Miller, R. C.; Damon, D. H., *J. Less-Common Met.* **1965**, 8 (4), 272-287.
19. Weihrich, R.; Anusca, I.; Zabel, M., *Z. anorg. allg. Chem.* **2005**, 631 (8), 1463-1470.

20. Pielnhofer, F.; Rothballer, J.; Peter, P.; Yan, W.; Schappacher, F. M.; Pöttgen, R.; Weihrich, R., *Z. anorg. allg. Chem.* **2014**, 640 (2), 286-294.
21. Pielnhofer, F.; Tragl Amadeus, S.; Rothballer, J.; Weihrich, R., *In Search for Novel Sn₂Co₃S₂-based Half-metal Ferromagnets*. In *Z. Naturforsch. B*, **2014**; Vol. 69, p 55.
22. Sakamoto, T.; Wakeshima, M.; Hinatsu, Y.; Matsuhira, K., *Phys. Rev. B* **2007**, 75 (6), 060503.
23. Sakamoto, T.; Wakeshima, M.; Hinatsu, Y., *J. Phys.: Condens. Matter* **2006**, 18 (17), 4417.
24. Weihrich, R.; Köhler, K.; Pielnhofer, F.; Haumann, S., *From 3D intermetallic Antiperovskites to 2D Half Antiperovskites*, Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry by John Wiley & Sons, **2017**.
25. CAL Controls LTD., *CALgrafix Standard*.
26. Stoe&Cie GmbH, *WinXPOW* Version: 3.05.
27. Villars, P.; Cenzual, K. *Pearson's crystal Data: Crystal Structure Database for Inorganic Compounds (Version 1.7)*, **2013/14**.
28. Hellenbrandt, M., *Crystallography Reviews* **2004**, 10 (1), 17-22.
29. <http://pd.chem.ucl.ac.uk/pdnn/inst1/optics2.htm> (Zugriff: Dezember 2017).
30. Bruker AXS Inc., *APEX II*, Version: 2011.4-1.
31. Sheldrick, G., *Acta Cryst. A* **2008**, 64 (1), 112-122.
32. Bruker Nonius 2003, *XPREP*, Version: 6.14.
33. Reimer, L., *Scanning electron microscopy: physics of image formation and microanalysis*, Springer, **1998**.
34. McElfresh, M., *Foundamentals Of Magnetism And Magnetic Measurements Featuring Quantum Design's Magnetic Property Measurement System*, Quantum Design, **1996**.
35. Quantum Design, *MPMS MultiVu* Version: 1.61.82.
36. Goldfarb, R. B.; Fickett, F. R., *NBS/NIST Special Publication 696*, **1985**.
37. OriginLab Corporation, *OriginPro* Version: 9.1G.
38. Bain, G. A.; Berry, J. F., *Journal of Chemical Education* **2008**, 85 (4), 532.
39. Pascal, P., *Ann. Chim. Phys.* **1910**, 19, 5.
40. Pascal, P., *Ann. Chim. Phys.* **1912**, 25, 289.

41. Pascal, P., *Ann. Chim. Phys.* **1913**, 28, 218.
42. Coey, J. M. D., *Magnetism and Magnetic Materials*, Cambridge University Press, **2010**.
43. Cullity, B. D.; Graham, C. D., *Introduction to Magnetic Materials*, Wiley, **2008**.
44. MRI physics diagrams contributed by Professor Frank Gaillard, Radiopaedia.org (Zugriff Januar 2018).
45. Schaefer, H.-E., *Nanoscience*, **2010**; p 615-735.
46. Buschow, K. H. J.; Boer, F. R. d., *Physics of Magnetism and Magnetic Materials*, Springer, **2003**.
47. Neumann, R. F.; Bahiana, M.; Paterno, L. G.; Soler, M. A. G.; Sinnecker, J. P.; Wen, J. G.; Morais, P. C., *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2013**, 347, 26-32.
48. Mathieu, R.; Nordblad, P.; Nam, D. N. H.; Phuc, N. X.; Khiem, N. V., *Phys. Rev. B* **2001**, 63 (17), 174405.
49. Eom, J.; Cho, H.; Kang, W.; Campman, K. L.; Gossard, A. C.; Bichler, M.; Wegscheider, W., *Science* **2000**, 289 (5488), 2320-2323.
50. Buzea, C.; Robbie, K., *Supercond. Sci. Technol.* **2005**, 18 (1), R1.
51. Sakata, M.; Nakamoto, Y.; Shimizu, K.; Matsuoka, T.; Ohishi, Y., *Phys. Rev. B* **2011**, 83 (22), 220512.
52. Nagamatsu, J.; Nakagawa, N.; Muranaka, T.; Zenitani, Y.; Akimitsu, J., *Nature* **2001**, 410, 63.
53. Wu, G.; Xie, Y. L.; Chen, H.; Zhong, M.; Liu, R. H.; Shi, B. C.; Li, Q. J.; Wang, X. F.; Wu, T.; Yan, Y. J.; Ying, J. J.; Chen, X. H., *J. Phys.: Condens. Matter* **2009**, 21 (14), 142203.
54. Wu, M. K.; Ashburn, J. R.; Torng, C. J.; Hor, P. H.; Meng, R. L.; Gao, L.; Huang, Z. J.; Wang, Y. Q.; Chu, C. W., *Phys. Rev. Lett.* **1987**, 58 (9), 908-910.
55. Sekitani, T.; Miura, N.; Ikeda, S.; Matsuda, Y. H.; Shiohara, Y., *Physica B* **2004**, 346-347 (Supplement C), 319-324.
56. Schilling, A.; Cantoni, M.; Guo, J. D.; Ott, H. R., *Nature* **1993**, 363, 56.
57. Dai, P.; Chakoumakos, B. C.; Sun, G. F.; Wong, K. W.; Xin, Y.; Lu, D. F., *Physica C: Superconductivity* **1995**, 243 (3), 201-206.
58. Drozdov, A. P.; Erements, M. I.; Troyan, I. A.; Ksenofontov, V.; Shylin, S. I., *Nature* **2015**, 525, 73.
59. Heil, C.; Boeri, L., *Phys. Rev. B* **2015**, 92 (6), 060508.

60. Purcell E. M.; Morin, D. J., *Electricity and Magnetism*, Third ed.; Cambridge University Press, **2013**.
61. Kleiner, R.; Hott, R.; Wolf, T.; Zwicknagl, G.; Belogolovskii, M.; Ruggiero, S. T.; Wimbush, S. C.; Grilli, F.; Sirois, F., *Fundamentals*, In *Applied Superconductivity*, Wiley, **2015**; pp 1-104.
62. Wen, H. H.; Li, S. L.; Zhao, Z. W.; Liu, Z. Y.; Yang, H. P.; Zheng, D. N.; Zhao, Z. X., *EPL (Europhysics Letters)* **2002**, *57* (2), 260.
63. Israel, F., *Materials Research Express* **2014**, *1* (1), 016001.
64. Nolas, G. S.; Sharp, J.; Goldsmid, J., *Thermoelectrics: Basic Principles and New Materials Developments*, Springer **2001**.
65. Rowe, D. M., *CRC Handbook of Thermoelectrics*, CRC-Press, **1995**.
66. Chen, Z.-G.; Han, G.; Yang, L.; Cheng, L.; Zou, J., *Nanostructured thermoelectric materials: Current research and future challenge*, **2012**; Vol. 22, p 535-549.
67. Tritt, T. M.; Subramanian, M. A., *MRS Bulletin* **2011**, *31* (3), 188-198.
68. Nolas, G. S.; Poon, J.; Kanatzidis, M., *MRS Bulletin* **2011**, *31* (3), 199-205.
69. Tan, G.; Zhao, L.-D.; Kanatzidis, M. G., *Chem. Rev.* **2016**, *116* (19), 12123-12149.
70. Kanatzidis, M. G., *Chem. Mater.* **2010**, *22* (3), 648-659.
71. Quantum Design, *PPMS TTO Manual*, San Diego, CA, **2002**.
72. Dovesi, R.; Orlando, R.; Civalleri, B.; Roetti, C.; Saunders Victor, R.; Zicovich-Wilson Claudio, M., *Z. Kristallogr.* **2005**, *220* (5/6), 571.
73. Dovesi, R.; Orlando, R.; Erba, A.; Zicovich-Wilson, C. M.; Civalleri, B.; Casassa, S.; Maschio, L.; Ferrabone, M.; De La Pierre, M.; D'Arco, P.; Noël, Y.; Causà, M.; Rérat, M.; Kirtman, B., *Int. J. Quantum Chem.* **2014**, *114* (19), 1287-1317.
74. Dovesi, R.; Saunders, V. R.; Roetti, C.; Orlando, R.; Zicovich-Wilson, C. M.; Pascale, F.; Civalleri, B.; Doll, K.; Harrison, N. M.; Bush, I. J.; D'Arco, P.; Llunell, M.; Causà, M.; Noël, Y., *CRYSTAL14 User's Manual. University of Torino: Torino*, **2014**.
75. Murnaghan, F. D., *Am. J. Math.* **1937**, *59* (2), 235-260.
76. Murnaghan, F. D., *PNAS* **1944**, *30* (9), 244-247.
77. Birch, F., *Phys. Rev.* **1947**, *71* (11), 809-824.
78. Koepernik, K.; Eschrig, H., *Phys. Rev. B* **1999**, *59* (3), 1743-1757.
79. Kresse, G.; Hafner, J., *Phys. Rev. B* **1993**, *47* (1), 558-561.

80. Kresse, G.; Furthmüller, J., *Computational Materials Science* **1996**, 6 (1), 15-50.
81. Kresse, G.; Furthmüller, J., *Phys. Rev. B* **1996**, 54 (16), 11169-11186.
82. Momma, K.; Izumi, F., *Commission on Crystallogr. Comput., IUCr Newslett.* **2006**, No. 7, 106-119.
83. Izumi, F.; Momma, K., *Solid State Phenom.* **2007**, 130, 15-20.
84. Momma, K.; Izumi, F., *J. Appl. Crystallogr.* **2008**, 41 (3), 653-658.
85. Crystal Impact - Brandenburg, K.; Putz, H., *Endeavour - Structure Solution from Powder Diffraction*, Version: 1.7g.
86. Crystal Impact - Putz, H.; Brandenburg, K., *Diamond - Crystal and Molecular Structure Visualization*, Version: 3.0c.
87. Momma, K.; Izumi, F., *J. Appl. Crystallogr.* **2011**, 44 (6), 1272-1276.
88. Heyd, J.; Scuseria, G. E.; Ernzerhof, M., *J. Chem. Phys.* **2003**, 118 (18), 8207-8215.
89. Becke, A. D., *J. Chem. Phys.* **1993**, 98 (7), 5648-5652.
90. Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G., *Phys. Rev. B* **1988**, 37 (2), 785-789.
91. Stephens, P. J.; Devlin, F. J.; Chabalowski, C. F.; Frisch, M. J., *The Journal of Physical Chemistry* **1994**, 98 (45), 11623-11627.
92. Vosko, S. H.; Wilk, L.; Nusair, M., *Canadian Journal of Physics* **1980**, 58 (8), 1200-1211.
93. Hulliger, F., *Nature* **1963**, 198, 382.
94. Hulliger, F., *Nature* **1964**, 201, 381.
95. Kirkeminde, A.; Ruzicka, B. A.; Wang, R.; Puna, S.; Zhao, H.; Ren, S., *ACS Applied Materials & Interfaces* **2012**, 4 (3), 1174-1177.
96. Li, Q.; Liu, H.; Zhou, D.; Zheng, W.; Wu, Z.; Ma, Y., *Physical Chemistry Chemical Physics* **2012**, 14 (37), 13081-13087.
97. Young, A. F.; Montoya, J. A.; Sanloup, C.; Lazzeri, M.; Gregoryanz, E.; Scandolo, S., *Phys. Rev. B* **2006**, 73 (15), 153102.
98. Chmielowski, R.; Bhattacharya, S.; Jacob, S.; Péré, D.; Jacob, A.; Moriya, K.; Delatouche, B.; Roussel, P.; Madsen, G.; Dennler, G., *Scientific Reports* **2017**, 7, 46630.
99. Parker, D.; May, A. F.; Wang, H.; McGuire, M. A.; Sales, B. C.; Singh, D. J., *Phys. Rev. B* **2013**, 87 (4), 045205.
100. Foecker, A. J.; Jeitschko, W., *J. Solid State Chem.* **2001**, 162 (1), 69-78.

101. Bärnighausen, H., "MATCH", *Communication in Mathematical Chemistry* **1980**, 9, 139-175.
102. Wondratschek, H.; Müller, U., *International Tables for Crystallography, Volume A1, Symmetry Relations between Space Groups*, 2nd ed.; Wiley, **2010**.
103. Brostigen, G.; Kjekshus, A., *Acta Chem. Scand.* **1969**, 23, 2186-2188.
104. Tak; Eacute; Uchi, Y., *Mineral. J.* **1957**, 2 (2), 90-102.
105. Grønvold, F.; Røst, E., *Acta Crystallographica* **1957**, 10 (4), 329-331.
106. Vannerberg, N. G., *Ark. Kemi.* **1959**, 13, 515-521.
107. Stassen, W. N.; Heyding, R. D., *Can. J. Chem.* **1968**, 46 (12), 2159-2163.
108. Rowland, J. F.; Gabe, E. J.; Hall, S. R., *Can. Mineral.* **1975**, 13 (2), 188-196.
109. Giese, R. F.; Kerr, P. F., *Am. Mineral.* **1965**, 50, 1002-1014.
110. Brostigen, G.; Kjekshus, A.; Rømming, C., *Acta Chem. Scand.* **1973**, 27, 2791-2796.
111. Buerger, M. J., *Z. Kristallogr.* **1936**, 95 (1-6), 83-113.
112. Bindi, L.; MoËlo, Y.; Léone, P.; Suchaud, M., *Can. Mineral.* **2012**, 50 (2), 471-479.
113. Kjekshus, A., *Acta Chem. Scand.* **1971**, 25, 411-422.
114. Scott, J. D.; Nowacki, W., *Can. Mineral.* **1976**, 14 (4), 561-566.
115. Knapp, M.; Ruschewitz, U., *Structural Phase Transitions in CaC₂*, **2001**; Vol. 7, p 874-80.
116. Soulard, C.; Rocquefelte, X.; Petit, P. E.; Evain, M.; Jobic, S.; Itié, J. P.; Munsch, P.; Koo, H. J.; Whangbo, M. H., *Inorg. Chem.* **2004**, 43 (6), 1943-1949.
117. Babizhetskyy, V.; Hiebl, K.; Mattausch, H.; Simon, A., *Solid State Sci.* **2009**, 11 (2), 501-506.
118. Lukaszewicz, K.; Pietraszko, A.; Stepien Damm, J.; Kajokas, A., *Pol. J. Chem.* **1997**, (71), 1852-1857.
119. Scholten, W.; Bijvoet, J. M., *Die Kristallstruktur des Quecksilber-Chlorobromids Hg(Cl, Br)₂*. In *Z. Kristallogr.*, **1941**; Vol. 103, p 415.
120. Stoe&Cie GmbH, *X-Area (Version 1.56)*.
121. Friedrich, H. A.; Köhler, J., *Z. Kristallogr.* **2002**, 217 (1), 24.
122. Bhan, S.; Gödecke, T.; Panday, P. K.; Schubert, K., *J. Less-Common Met.* **1968**, 16 (4), 415-425.

123. Lin, C. F.; Mohny, S. E.; Chang, Y. A., *J. Appl. Phys.* **1993**, 74 (7), 4398-4402.
124. Dascoulidou-Gritner, K.; Schuster, H. U., *Z. anorg. allg. Chem.* **1994**, 620 (7), 1151-1156.
125. Jobic, S.; Brec, R.; Rouxel, J., *J. Solid State Chem.* **1992**, 96 (1), 169-180.
126. Cenxual, K.; Gelato, L. M.; Penzo, M.; Parthé, E., *Z. Kristallogr.* **1990**, 193 (3-4), 217-242.
127. Bronger, W.; Jäger, S.; Rennau, R.; Schmitz, D., *J. Less-Common Met.* **1989**, 154 (2), 261-270.
128. Chattopadhyay, T.; Santandrea, R. P.; Von Schnering, H. G., *J. Phys. Chtm. Solids* **1985**, 46 (3), 351-356.
129. Hogg, J. H. C.; Sutherland, H. H., *Acta Cryst. B* **1973**, 29 (11), 2483-2487.
130. Hahn, H.; Frank, G.; Klingler, W.; Meyer, A.-D.; Störger, G., *Z. anorg. allg. Chem.* **1953**, 271 (3-4), 153-170.
131. Kjekshus, A.; Rakke, T., *Acta Chem. Scand. A* **1979**, 33a, 609-615.
132. Vaqueiro, P.; Sobany, G. G.; Guinet, F.; Leyva-Bailen, P., *Solid State Sci.* **2009**, 11 (6), 1077-1082.
133. Pielnhöfer, F.; Schöneich, M.; Lorenz, T.; Yan, W.; Nilges, T.; Weihrich, R.; Schmidt, P., *Z. anorg. allg. Chem.* **2015**, 641 (6), 1099-1105.
134. Kliche, G., *Z. Naturforsch. B* **1986**, 41, 130-131.
135. Laufek, F.; Vymazalova, A.; Navratil, J.; Drábek, M.; Plasil, J.; Plechacek, T., *J. Alloys Compd.*, **2009**; Vol. 468, p 69-72.
136. Wang, M.; G Morgan, M.; Mar, A., *J. Solid State Chem.* **2003**, 175, 231-236.
137. Mansuetto, M. F.; Ibers, J. A., *Z. Kristallogr.* **1994**, 209 (8), 708.
138. Dehnicke, K., *Hollemann-Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie. 101. Auflage.* WILEY-VCH Verlag GmbH: **1996**.
139. Lee, K. S.; Koo, H. J.; Dai, D.; Ren, J.; Whangbo, M. H., *Inorg. Chem.* **1999**, 38 (2), 340-345.
140. Doll, K., *Surface Science* **2004**, 573 (3), 464-473.
141. Rothballer, J.; Bachhuber, F.; Pielnhöfer, F.; Schappacher, F. M.; Pöttgen, R.; Weihrich, R., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 2013 (2), 248-255.
142. Zicovich-Wilson, C. M.; Bert, A.; Roetti, C.; Dovesi, R.; Saunders, V. R., *J. Chem. Phys.* **2002**, 116 (3), 1120-1127.

143. Endriß, J.; Köhler, K.; Weihrich, R., noch unveröffentlichte Ergebnisse.
144. Bachhuber, F.; von Appen, J.; Dronskowski, R.; Schmidt, P.; Nilges, T.; Pfitzner, A.; Weihrich, R., *Z. Kristallogr.*, **2015**; Vol. 230, p 107.
145. Bachhuber, F.; von Appen, J.; Dronskowski, R.; Schmidt, P.; Nilges, T.; Pfitzner, A.; Weihrich, R., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53* (43), 11629-11633.
146. Xia, M.; Jiang, J.; Ye, Z. R.; Wang, Y. H.; Zhang, Y.; Chen, S. D.; Niu, X. H.; Xu, D. F.; Chen, F.; Chen, X. H.; Xie, B. P.; Zhang, T.; Feng, D. L., *Scientific Reports* **2014**, *4*, 5999.
147. Paar, W. H.; Topa, D.; Makovicky, E.; Culetto, F. J., *Can. Mineral.* **2005**, *43* (2), 689-694.
148. Childs, J. D.; Hall, S. R., *Can. Mineral.* **1973**, *12* (1), 61-65.
149. Furuseth, S.; Selte, K.; Kjekshus, A., *Acta Chem. Scand.* **1965**, *19*, 257-258.
150. Bronger, W.; Bonsmann, B., *Z. anorg. allg. Chem.* **1995**, *621* (12), 2083-2088.
151. Brese, N. E.; von Schnering, H. G., *Z. anorg. allg. Chem.* **1994**, *620* (3), 393-404.
152. Masumoto, H.; Watanabe, K., *Magnetic Properties of Clb-Type Intermetallic Compounds Pt_{1-x}AuxMnSb*, **1976**; Vol. 40, p 133-135.
153. Carlini, R.; Artini, C.; Borzone, G.; Masini, R.; Zanicchi, G.; Costa, G. A., *J. Therm. Anal. Calorim.* **2011**, *103* (1), 23-27.
154. Buerger, M. J., *The Crystal Structure of Gudmundite (FeSbS) and its Bearing on the Existence Field of the Arsenopyrite Structural Type*. In *Z. Kristallogr.*, **1939**; Vol. 101, p 290.
155. Donohue, J., *The Structures of the Elements*, Wiley, **1974**.
156. Kokalj, A.; Causà, M., *J. Phys.: Condens. Matter* **1999**, *11* (39), 7463.
157. Kokalj, A.; Lesar, A.; Hodošek, M.; Causà, M., *The Journal of Physical Chemistry B* **1999**, *103* (34), 7222-7232.
158. http://www.tcm.phy.cam.ac.uk/~mdt26/basis_sets/Sb_basis.txt (Zugriff: Februar 2018).
159. Bredow, T.; Heitjans, P.; Wilkening, M., *Phys. Rev. B* **2004**, *70* (11), 115111.
160. Klopfer, M. Masterarbeit, Universität Augsburg, **2018**.
161. http://www.tcm.phy.cam.ac.uk/~mdt26/basis_sets/Se_basis.txt (Zugriff: Februar 2018).
162. Adachi, K.; Matsui, M.; Kimura, F.; Omata, Y., *J. Phys. Soc. Jpn.* **1980**, *49* (4), 1629-1630.

163. Grytsiv, A.; Rogl, P.; St, B.; Ch, P.; Michor, H.; Bauer, E.; Hilscher, G.; Godart, C.; Knoll, P.; Musso, M.; Lottermoser, W.; Saccone, A.; Ferro, R.; Roisnel, T.; Noel, H., *J. Phys.: Condens. Matter* **2002**, *14* (29), 7071.
164. Kjekshus, A.; Rakke, T.; Andresen, A. F., *Acta Chem. Scand.* **1974**, *28a*, 996-1000.
165. Takizawa, H.; Uheda, K.; Endo, T., *Journal of Alloys and Compounds* **2000**, *305* (1), 306-310.
166. Müller, U., *Anorganische Strukturchemie*, Springer, **2004**.
167. Pfisterer, H.; Schubert, K., *Z. Metallkd.* **1950**, *41*, 358-367.
168. Mentzen, B. F.; Hillel, R.; Michaelides, A.; Tranquard, A.; Bouix, J., *C. R. Seances Acad. Sci.* **1981**, *Ser. 2*, 293-965.
169. Bryden, J., *Acta Crystallographica* **1962**, *15* (2), 167-171.
170. Naveh, D.; Kronik, L., *phys. stat. sol. (b)* **2006**, *243* (9), 2159-2163.
171. Tengner, S., *Z. anorg. allg. Chem.* **1938**, *239* (2), 126-132.
172. Haraldsen, H.; Grønvold, F.; Hurlen, T., *Z. anorg. allg. Chem.* **1956**, *283* (1-6), 143-164.
173. Muhler, M.; Bensch, W.; Schur, M., **1998**, *10*, 2947-2962.
174. Siegrist, T.; Hulliger, F., *J. Solid State Chem.* **1986**, *63* (1), 23-30.
175. Amornpitoksuk, P.; Suwanboon, S., *Journal of Alloys and Compounds* **2009**, *473* (1), 373-375.
176. Kjekshus, A.; Rakke, T., *Acta Chem. Scand.* **1977**, *31a*, 517-529.
177. Abrikosov, N. K.; Petrova, L. I., *Inorg. Mater.* **1978**, *14*, 346-351.
178. Yamaguchi, G.; Shimada, M.; Koizumi, M., *J. Solid State Chem.* **1976**, *19* (1), 63-65.
179. Terzieff, P.; Ipsen, H., *Monatshefte für Chemie / Chemical Monthly* **1992**, *123* (1), 35-42.
180. Terzieff, P.; Schicketanz, H., *Journal of Alloys and Compounds* **1996**, *232* (1), 26-31.
181. Rosenqvist, T., *Acta Metall.* **1953**, *1*, 761-763.
182. Laufek, F.; Návrátil, J.; Goliáš, V., *Powder Diffraction* **2008**, *23* (1), 15-19.
183. Anderson, T. L.; Krause, H. B., *Acta Cryst. B* **1974**, *30* (5), 1307-1310.
184. Ramdohr, P., *Sitzungsber. Dt. Akad. Wissensch. Berlin* **1949**, *Nr. VI*, 1-29.
185. Scholtz, D. L., *Trans. Geol. Soc. South Africa* **1937**, *39*, 81-210.

186. He, T.; Huang, Q.; Ramirez, A. P.; Wang, Y.; Regan, K. A.; Rogado, N.; Hayward, M. A.; Haas, M. K.; Slusky, J. S.; Inumara, K.; Zandbergen, H. W.; Ong, N. P.; Cava, R. J., *Nature* **2001**, *411*, 54.
187. Huetter, L. J.; Stadelmaier, H. H., *Acta Metallurgica* **1958**, *6* (5), 367-370.
188. Scheil, E.; Hütter, L., *Z. Metallkd.* **1953**, *44*, 387.
189. Weihrich, R.; Anusca, I., *Z. anorg. allg. Chem.* **2006**, *632* (8-9), 1531-1537.
190. Vaqueiro, P.; Sobany, G. G., *Solid State Sci.* **2009**, *11* (2), 513-518.
191. Schnelle, W.; Leithe-Jasper, A.; Rosner, H.; Schappacher, F. M.; Pöttgen, R.; Pielhofer, F.; Weihrich, R., *Phys. Rev. B* **2013**, *88* (14), 144404.
192. Weihrich, R.; Matar, S. F.; Eyert, V.; Rau, F.; Zabel, M.; Andratschke, M.; Anusca, I.; Bernet, T., *Prog. Solid State Chem.* **2007**, *35* (2-4), 309-327.
193. Brower, W. S.; Parker, H. S.; Roth, R. S., *Am. Mineral.* **1974**, *59*, 296-301.
194. Corps, J.; Vaqueiro, P.; Powell, A. V., *Journal of Materials Chemistry A* **2013**, (1), 6553.
195. Rothballer, J.; Bachhuber, F.; Rommel, S. M.; Sohnle, T.; Weihrich, R., *RSC Advances* **2014**, *4* (79), 42183-42189.
196. Umetani, A.; Nagoshi, E.; Kubodera, T.; Matoba, M., *Physica B* **2008**, *403* (5), 1356-1358.
197. Kaluarachchi, U.; Xie, W.; Lin, Q.; Taufour, V.; Bud'ko, S.; Miller, G.; Canfield, P., *Search for superconductivity in ternary chalcogenides Bi₂Rh₃S₂*, **2015**.
198. Lovell, P. F., *Heterogeneous catalysis in practice by Charles N. Satterfield*, McGraw-Hill Company, American Institute of Chemical Engineers, **1981**.
199. Qian, G.; Shao, M.; Tong, Y.; Ni, Y., *Journal of Crystal Growth* **2005**, *284* (3), 412-416.
200. Du Preez, J. W., *Ann. Univ. Stellenbosch* **1945**, *22* (A), 97-104.
201. Peacock, M. A.; McAndrew, J., *Am. Mineral.* **1950**, *35*, 425-439.
202. Zabel, M.; Wandering, S.; Range, K.-J., *Z. Naturforsch. B* **1979**, *34* (2), 238.
203. Bachhuber, F.; Anusca, I.; Rothballer, J.; Pielhofer, F.; Peter, P.; Weihrich, R., *Solid State Sci.* **2011**, *13* (2), 337-343.
204. Anusca, I.; Schmid, A.; Peter, P.; Rothballer, J.; Pielhofer, F.; Weihrich, R., *Z. anorg. allg. Chem.* **2009**, *635* (15), 2410-2428.
205. Range, K.-J.; Rau, F.; Zabel, M.; Paulus, H., *Z. Kristallogr.* **1997**, *212* (1), 50.

206. Range, K.-J.; Paulus, H.; Rau, F.; Zabel, M., *Z. Kristallogr.* **1997**, 212 (2), 136.
207. Natarajan, S.; Rao, G. V. S.; Baskaran, R.; Radhakrishnan, T. S., *J. Less-Common Met.* **1988**, 138 (2), 215-224.
208. Seidlmayer, S.; Bachhuber, F.; Anusca, I.; Rothballe, J.; Bräu, M.; Peter, P.; Weihrich, R., *Z. Kristallogr.* **2010**, 225 (9), 371.
209. Peter, P. *Strukturchemische Untersuchungen an Halbantiperowskiten und Supraleitung der Parkerite*. Dissertation, Universität Regensburg, **2015**.
210. Clauß, A., *Naturwissenschaften* **1977**, 64 (3), 145-145.
211. Range, K. J.; Zabel, M.; Wandinger, S.; Bortner, H. P., *Rev. Chim. Miner.* **1983**, 20, 698-711.
212. Weihrich, R.; Anusca, I., *Z. anorg. allg. Chem.* **2006**, 632 (2), 335-342.
213. Anusca, I. *Neue Shandite und Parkerite - Darstellung und röntgenographische Charakterisierung*. Dissertation, Universität Regensburg, **2008**.
214. Nesslerer, M. *Shandite als Materialien für thermoelektrische Anwendungen*. Masterarbeit, Universität Augsburg, **2017**.
215. Aziz, A.; Mangelis, P.; Vaqueiro, P.; Powell, A. V.; Grau-Crespo, R., *Phys. Rev. B* **2016**, 94 (16), 165131.
216. Michelet, A.; Collin, G.; Gorochoy, O., *J. Less-Common Met.* **1984**, 97, 73-78.
217. Clauss, A.; Warasteh, M.; Weber, K., *Neues Jahrb. Mineral. (Monatsh.)* **1978**, 256-268.
218. Nahigian, H.; Steger, J.; McKinzie, H. L.; Arnott, R. J.; Wold, A., *Inorg. Chem.* **1974**, 13 (6), 1498-1503.

A. Anhang

A.1 Die ternäre Phase PtInTe als neuer Vertreter des Paracostibit Typs

A.1.1 Synthesebedingungen

Tabelle 50: Synthesebedingungen für die Untersuchungen zum ternären System Pt-In-Te.

	Edukt	m [mg]	n [mmol]	M [g/mol]	T [K]
PtInTe	Pt	81.9	0.419	195.1	920
	In	48.2	0.419	114.8	
	Te	53.4	0.419	78.96	
Pt ₃ In ₂ Te ₂	Pt	76.8	0.393	195.1	1170
	In	30.1	0.262	114.8	
	Te	33.5	0.262	78.96	

A.1.2 Pulverdiffraktometrie

Indizierung:

Wavelength: 1.540598

Number of accepted peaks: 62

2Theta window: 0.010

2Theta zeropoint: -0.0075 (fixed)

Symmetry : Orthorhombic P
Spacegroup: *P b c a* (No. 61)

Initial cell parameters:

Cell_A : 11.7647

Cell_B : 6.7874

Cell_C : 6.7618

Refined cell parameters:

Cell_A : 11.7646(3)

Cell_B : 6.78750(21)

Cell_C : 6.76201(18)

Cell_Volume: 539.963(16)

Number of single indexed lines: 43

Number of unindexed lines : 14

Final 2Theta window: 0.0100

N	2Th[obs]	H	K	L	2Th[calc]	obs-calc	Int.	d[obs]	d[calc]
1	20.010		---	not indexed	---		45.2	4.4338	
2	23.944	2	1	1	23.937	0.0072	33.8	3.7134	3.7145
3	26.343	0	0	2	26.339	0.0045	25.7	3.3804	3.3810

4	27.337				---	not indexed	---	16.1	3.2597	
5	29.499				---	not indexed	---	56.2	3.0256	
6	30.385	2	2	0	30.383	0.0029		67.7	2.9393	2.9396
7	33.205	2	2	1	33.205	0.0000	100.0	2.6959	2.6959	
8	34.939				---	not indexed	---	22.6	2.5660	
9	35.791	4	1	1	35.796	-0.0055	5.4	2.5068	2.5065	
10	37.520	0	2	2	37.519	0.0009	28.8	2.3952	2.3952	
11	38.318	1	2	2	38.319	-0.0008	26.5	2.3471	2.3471	
12	40.620	4	0	2	40.624	-0.0036	22.9	2.2192	2.2190	
13	42.789	5	1	1	42.783	0.0059	47.6	2.1116	2.1119	
14	42.941	1	1	3	42.939	0.0022	42.1	2.1045	2.1046	
15	44.276	3	2	2	44.276	-0.0002	22.5	2.0441	2.0441	
16	44.932	2	3	1	44.934	-0.0019	83.2	2.0158	2.0157	
17	45.065	2	1	3	45.060	0.0048	46.6	2.0101	2.0103	
18	48.426	3	1	3	48.433	-0.0075	21.8	1.8782	1.8779	
19	49.009	4	2	2	49.007	0.0017	18.1	1.8572	1.8573	
20	50.236	6	1	1	50.237	-0.0009	7.0	1.8147	1.8146	
21	50.954	2	3	2	50.946	0.0081	10.0	1.7908	1.7910	
22	51.017	2	2	3	51.017	-0.0005	9.2	1.7887	1.7887	
23	52.883	4	1	3	52.881	0.0017	13.0	1.7299	1.7300	
24	53.964	6	2	0	53.964	0.0003	13.1	1.6978	1.6978	
25	54.629	5	2	2	54.634	-0.0055	5.5	1.6787	1.6785	
26	55.816	0	4	1	55.813	0.0031	4.1	1.6458	1.6458	
27	58.252	5	1	3	58.244	0.0082	5.9	1.5826	1.5828	
28	59.279				---	not indexed	---	5.0	1.5576	
29	61.041	0	4	2	61.050	-0.0098	9.6	1.5168	1.5166	
30	61.524				---	not indexed	---	6.7	1.5060	
31	61.764	1	2	4	61.762	0.0016	10.5	1.5008	1.5008	
32	63.236	7	1	2	63.238	-0.0020	11.4	1.4693	1.4693	
33	63.416	4	0	4	63.413	0.0034	6.9	1.4656	1.4656	
34	64.307	6	3	1	64.307	-0.0002	6.4	1.4474	1.4474	
35	64.856				---	not indexed	---	9.0	1.4365	
36	66.137	3	2	4	66.138	-0.0010	4.0	1.4117	1.4117	
37	68.101	7	2	2	68.098	0.0026	5.3	1.3757	1.3758	
38	68.615				---	not indexed	---	2.4	1.3667	
39	69.156	6	3	2	69.165	-0.0087	5.9	1.3573	1.3571	
40	69.337				---	not indexed	---	7.0	1.3542	
41	69.674	8	0	2	69.669	0.0046	9.0	1.3485	1.3485	
42	71.258				---	not indexed	---	7.7	1.3223	
43	71.532	1	1	5	71.529	0.0036	8.6	1.3179	1.3180	
44	75.340	6	4	1	75.331	0.0084	12.0	1.2605	1.2606	
45	75.623	3	1	5	75.627	-0.0042	6.5	1.2565	1.2564	
46	75.890	1	5	2	75.899	-0.0083	2.9	1.2527	1.2526	
47	76.625				---	not indexed	---	0.0	1.2425	
48	76.938	6	3	3	76.943	-0.0056	7.9	1.2382	1.2382	
49	77.591				---	not indexed	---	3.2	1.2294	
50	78.882	4	5	1	78.879	0.0032	2.9	1.2125	1.2126	
51	80.057	0	4	4	80.061	-0.0040	11.1	1.1977	1.1976	
52	80.560	1	4	4	80.559	0.0006	5.8	1.1914	1.1915	
53	82.035	5	3	4	82.036	-0.0008	1.5	1.1737	1.1737	
54	83.436	7	3	3	83.428	0.0082	3.0	1.1575	1.1576	
55	84.787	10	1	1	84.786	0.0008	3.2	1.1425	1.1425	
56	85.127	2	3	5	85.122	0.0047	4.3	1.1388	1.1389	
57	85.878				---	not indexed	---	1.8	1.1308	
58	86.341	7	4	2	86.336	0.0048	3.1	1.1259	1.1259	
59	87.423				---	not indexed	---	3.2	1.1147	
60	87.774	10	0	2	87.778	-0.0040	6.6	1.1112	1.1111	
61	87.965	4	4	4	87.971	-0.0052	8.2	1.1092	1.1092	
62	89.255	8	4	1	89.246	0.0090	4.3	1.0965	1.0966	

Average delta (2Theta) = 0.003
 Maximum delta (2Theta) = 0.010 (peak 29) = 2.8 * average
 Figure of Merit F(30) = 99.6 (0.003, 105)
 Durbin-Watson serial correlation = 2.119 (not significant)
 $\text{Sqrt}[\text{sum}(w * \text{delta}(q)^2) / (\text{Nobs} - \text{Nvar})] = 3.3527\text{e-}005$

A.1.3 Theoretische Berechnungen zu PtInTe

Basissatz Pt

Tabelle 51: Verwendeter Basissatz von Pt.

Typ	Exponent	Kontraktionskoeffizient
<i>s</i>	1.656E+01	-8.849E-01
	1.389E+01	1.501E+00
	5.854E+00	1.553E+00
<i>s</i>	1.287E+00	1.000E+00
<i>s</i>	5.900E-01	1.000E+00
<i>sp</i>	1.100E-01	<i>s</i> : 1.000E+00 <i>p</i> : 1.000E+00
<i>p</i>	7.925E+00	4.953E+00
	7.342E+00	-5.898E+00
<i>p</i>	1.913E+00	3.047E-01
	1.072E+00	7.165E-01
<i>p</i>	4.379E-01	1.000E+00
	3.940E+00	-5.826E-01
<i>d</i>	3.588E+00	5.923E-01
	1.286E+00	4.737E-01
	5.198E-01	5.765E-01
	1.670E-01	1.000E+00

Basissatz In

Tabelle 52: Verwendeter Basissatz von In.

Typ	Exponent	Kontraktionskoeffizient
<i>s</i>	3.983E+06	4.870E-05
	5.919E+05	3.860E-04
	1.284E+05	2.250E-03
	3.265E+04	1.120E-02
	9.389E+03	4.640E-02
	2.988E+03	1.551E-01
	1.057E+03	3.512E-01
	4.185E+02	4.270E-01
	1.753E+02	1.887E-01
<i>sp</i>	1.160E+04	<i>s</i> : -3.300E <i>p</i> : -04 1.040E-03
	2.682E+03	<i>s</i> : -6.420E <i>p</i> : -03 9.570E-03
	8.199E+02	<i>s</i> : -5.390E <i>p</i> : -02 5.660E-02
	2.902E+02	<i>s</i> : -1.475E <i>p</i> : -01 2.171E-01
	1.164E+02	<i>s</i> : 1.374E-01 <i>p</i> : 4.533E-01
	5.326E+01	<i>s</i> : 6.125E-01 <i>p</i> : 4.345E-01
	2.559E+01	<i>s</i> : 4.209E-01 <i>p</i> : 1.836E-01
	2.544E+02	<i>s</i> : 6.480E-03 <i>p</i> : -1.460E-02
<i>sp</i>	9.865E+01	<i>s</i> : -3.250E-02 <i>p</i> : -7.050E-02
	4.150E+01	<i>s</i> : -3.244E-01 <i>p</i> : 3.170E-02
	1.856E+01	<i>s</i> : 1.170E-02 <i>p</i> : 8.767E-01
	8.691E+00	<i>s</i> : 9.158E-01 <i>p</i> : 1.293E+00
	4.163E+00	<i>s</i> : 4.324E-01 <i>p</i> : 4.410E-01
<i>d</i>	3.425E+02	1.280E-02
	1.020E+02	8.940E-02
	3.808E+01	2.915E-01
	1.569E+01	4.663E-01
	6.770E+00	3.293E-01
	2.711E+00	5.540E-02
<i>sp</i>	6.597E+00	<i>s</i> : -4.584E+00 <i>p</i> : -7.620E-02
	3.174E+00	<i>s</i> : 1.915E+00 <i>p</i> : 5.664E-01
	1.413E+00	<i>s</i> : 9.924E+00 <i>p</i> : 8.942E-01
<i>sp</i>	6.351E-01	<i>s</i> : 1.000E+00 <i>p</i> : 1.000E+00
<i>d</i>	5.078E+00	1.939E-01
	1.971E+00	5.072E-01
	7.589E-01	4.477E-01
<i>d</i>	3.150E-01	1.000E+00
<i>sp</i>	2.850E-01	<i>s</i> : 1.000E+00 <i>p</i> : 1.000E+00
<i>sp</i>	1.400E-01	<i>s</i> : 1.000E+00 <i>p</i> : 1.000E+00

Basissatz Te

Tabelle 53: Verwendeter Basissatz von Te.

Typ	Exponent	Kontraktionskoeffizient
<i>s</i>	4.503E+06	4.870E-05
	6.685E+05	3.890E-04
	1.443E+05	2.274E-03
	3.689E+04	1.118E-02
	1.066E+04	4.620E-02
	3.400E+03	1.544E-01
	1.205E+03	3.501E-01
	4.796E+02	4.287E-01
	2.016E+02	1.973E-01
<i>sp</i>	1.324E+04	<i>s</i> : -2.240E-04 <i>p</i> : 1.060E-03
	3.075E+03	<i>s</i> : -5.920E-03 <i>p</i> : 9.610E-03
	9.442E+02	<i>s</i> : -5.130E-02 <i>p</i> : 5.690E-02
	3.356E+02	<i>s</i> : -1.472E-01 <i>p</i> : 2.182E-01
	1.356E+02	<i>s</i> : 1.190E-01 <i>p</i> : 4.564E-01
	6.314E+01	<i>s</i> : 5.818E-01 <i>p</i> : 4.451E-01
	3.066E+01	<i>s</i> : 4.643E-01 <i>p</i> : 2.093E-01
	2.968E+02	<i>s</i> : 6.860E-03 <i>p</i> : -1.330E-02
<i>sp</i>	1.171E+02	<i>s</i> : -2.810E-02 <i>p</i> : -6.600E-02
	4.880E+01	<i>s</i> : -3.175E-01 <i>p</i> : 1.180E-02
	2.207E+01	<i>s</i> : -2.280E-02 <i>p</i> : 8.318E-01
	1.025E+01	<i>s</i> : 9.130E-01 <i>p</i> : 1.296E+00
	4.875E+00	<i>s</i> : 4.354E-01 <i>p</i> : 4.102E-01
	3.882E+02	1.340E-02
<i>d</i>	1.157E+02	9.310E-02
	4.342E+01	3.012E-01
	1.797E+01	4.717E-01
	7.878E+00	3.119E-01
	3.220E+00	5.020E-02
	8.171E+00	<i>s</i> : -4.655E+00 <i>p</i> : -9.690E-02
<i>sp</i>	4.132E+00	<i>s</i> : 7.576E-01 <i>p</i> : 5.867E-01
	1.881E+00	<i>s</i> : 1.100E+01 <i>p</i> : 1.125E+00
	8.629E-01	<i>s</i> : 1.000E+00 <i>p</i> : 1.000E+00
<i>d</i>	6.300E+00	2.229E-01
	2.495E+00	5.656E-01
	1.008E+00	4.341E-01
<i>d</i>	3.797E-01	1.000E+00
<i>sp</i>	4.903E-01	<i>s</i> : 1.000E+00 <i>p</i> : 1.000E+00
<i>sp</i>	1.854E-01	<i>s</i> : 1.000E+00 <i>p</i> : 1.000E+00

A.2 Das ternäre System PtSbX (X = S, Se) als Vertreter des Ullmannit Strukturtyps

A.2.1 Synthesebedingungen

Tabelle 54: Synthesebedingungen für die Untersuchungen zum ternären System PtSbX (X = S, Se, Te).

	Edukt	m [mg]	n [mmol]	M [g/mol]	T [K]
PtSbS	Pt	76.4	0.391	195.1	920
	Sb	47.5	0.391	121.8	
	S	12.6	0.391	32.06	
PtSbSe	Pt	77.3	0.396	195.1	920
	Sb	48.3	0.396	121.8	
	Se	31.3	0.396	78.96	
PtSbTe	Pt	78.2	0.400	195.1	920
	Sb	48.9	0.400	121.8	
	Te	51.2	0.400	127.6	

A.2.2 Pulverdiffraktometrie

PtSbS

Indizierung:

Wavelength: 1.540598

Number of accepted peaks: 24

2Theta window: 0.020

2Theta zeropoint: -0.0863 (fixed)

Symmetry : Cubic P

Spacegroup : *P* 21 3 (No. 198)

Initial cell parameters:

Cell_A : 6.1787

Refined cell parameters:

Cell_A : 6.17873(18)

Cell_Volume: 235.884(12)

Number of single indexed lines: 22

Number of unindexed lines : 2

Final 2Theta window: 0.0200

N	2Th[obs]	H	K	L	2Th[calc]	obs-calc	Int.	d[obs]	d[calc]
1	19.694				---	not indexed	---	0.9	4.5042
2	20.329	1	1	0	20.310	0.0192	11.3	4.3649	4.3690
3	24.951	1	1	1	24.941	0.0101	59.7	3.5659	3.5673
4	28.884	2	0	0	28.877	0.0070	82.2	3.0886	3.0894
5	32.379	2	1	0	32.374	0.0057	64.8	2.7627	2.7632
6	35.565	2	1	1	35.562	0.0035	35.4	2.5222	2.5225
7	41.293	2	2	0	41.295	-0.0021	52.8	2.1846	2.1845
8	46.432	3	1	0	46.437	-0.0047	3.8	1.9541	1.9539
9	48.840	3	1	1	48.847	-0.0077	100.0	1.8632	1.8630
10	51.166	2	2	2	51.172	-0.0065	21.1	1.7839	1.7836
11	53.414	3	2	0	53.423	-0.0099	10.3	1.7140	1.7137
12	55.599	3	2	1	55.611	-0.0114	16.8	1.6516	1.6513
13	63.854	3	3	0	63.866	-0.0121	3.9	1.4566	1.4563
14	65.823	3	3	1	65.834	-0.0105	10.2	1.4177	1.4175
15	67.762	4	2	0	67.771	-0.0091	15.1	1.3818	1.3816
16	69.675	4	2	1	69.683	-0.0078	6.8	1.3484	1.3483
17	71.565	3	3	2	71.571	-0.0062	2.5	1.3174	1.3173
18	75.287	4	2	2	75.288	-0.0006	10.6	1.2612	1.2612
19	78.941	5	1	0	78.943	-0.0014	3.5	1.2118	1.2117
20	80.756	5	1	1	80.752	0.0038	18.1	1.1891	1.1891
21	82.287				---	not indexed	---	0.3	1.1708
22	84.355	5	2	0	84.345	0.0102	6.0	1.1472	1.1474
23	86.143	5	2	1	86.132	0.0105	2.5	1.1280	1.1281
24	89.717	4	4	0	89.697	0.0199	8.0	1.0921	1.0923

Average delta (2Theta) = 0.008

Maximum delta (2Theta) = 0.020 (peak 24) = 2.4 * average

Figure of Merit F(22) = 103.5 (0.008, 26)

Durbin-Watson serial correlation = 0.180

Sqrt[sum(w * delta(q)^2)/(Nobs - Nvar)] = 7.3264e-005

PtSbSe

Indizierung:

Wavelength: 1.540598

Number of accepted peaks: 24

2Theta window: 0.030

2Theta zeropoint: -0.0894 (fixed)

Symmetry : Cubic P

Spacegroup: *P* 21 3 (No. 198)

Initial cell parameters:

Cell_A : 6.3496

Refined cell parameters:

Cell_A : 6.34962(23)

Cell_Volume: 256.001(16)

Number of single indexed lines: 22

Number of unindexed lines : 2

Final 2Theta window: 0.0300

N	2Th[obs]	H	K	L	2Th[calc]	obs-calc	Int.	d[obs]	d[calc]
1	3.679		---	not indexed	---		1.2	23.9976	
2	18.051		---	not indexed	---		0.0	4.9104	
3	24.282	1	1	1	24.259	0.0228	41.9	3.6626	3.6660
4	28.100	2	0	0	28.083	0.0169	68.9	3.1729	3.1748
5	31.493	2	1	0	31.479	0.0142	66.4	2.8384	2.8396
6	34.585	2	1	1	34.574	0.0107	54.3	2.5914	2.5922
7	40.140	2	2	0	40.135	0.0048	50.4	2.2447	2.2449
8	47.446	3	1	1	47.451	-0.0045	100.0	1.9147	1.9145
9	49.695	2	2	2	49.700	-0.0053	15.7	1.8332	1.8330
10	51.867	3	2	0	51.877	-0.0099	15.6	1.7614	1.7611
11	53.979	3	2	1	53.990	-0.0116	25.1	1.6973	1.6970
12	63.832	3	3	1	63.848	-0.0169	8.6	1.4570	1.4567
13	65.696	4	2	0	65.713	-0.0165	17.5	1.4201	1.4198
14	67.534	4	2	1	67.550	-0.0162	10.9	1.3859	1.3856
15	69.346	3	3	2	69.363	-0.0174	4.8	1.3540	1.3537
16	72.914	4	2	2	72.928	-0.0137	11.4	1.2963	1.2961
17	78.144	5	1	1	78.154	-0.0105	24.3	1.2221	1.2220
18	81.576	5	2	0	81.581	-0.0051	7.9	1.1792	1.1791
19	83.278	5	2	1	83.283	-0.0049	4.8	1.1593	1.1593
20	86.670	4	4	0	86.669	0.0008	11.6	1.1225	1.1225
21	91.740	5	3	1	91.731	0.0092	4.2	1.0732	1.0733
22	93.435	6	0	0	93.419	0.0165	6.6	1.0581	1.0583
23	95.127	6	1	0	95.110	0.0165	1.4	1.0437	1.0439
24	96.826	6	1	1	96.806	0.0201	4.2	1.0299	1.0300

Average delta (2Theta) = 0.012

Maximum delta (2Theta) = 0.023 (peak 3) = 1.9 * average

Figure of Merit F(22) = 57.1 (0.012, 32)

Durbin-Watson serial correlation = 0.117

Sqrt[sum(w * delta(q)^2)/(Nobs - Nvar)] = 0.00010309

PtSbTe

Pulverdiffraktogramm:

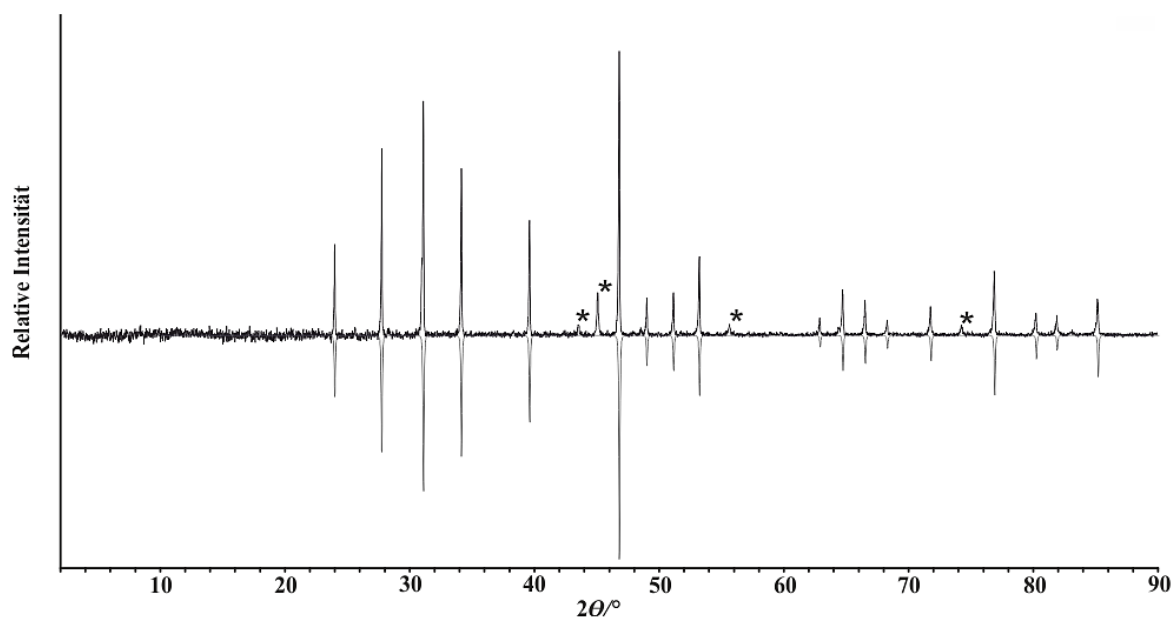


Abbildung 121: Vergleich der Pulverdiffraktogramme des Ansatzes PtSbTe (oben) und PtSb₂ (unten). Die Nebenphase ist mit * gekennzeichnet.¹⁵¹

A.2.3 Theoretische Berechnungen zu PtSbS und PtSbSe

Basissatz Pt

Tabelle 55: Verwendeter Basissatz von Pt.

Typ	Exponent	Kontraktionskoeffizient
<i>s</i>	1.656E+01	-8.849E-01
	1.389E+01	1.501E+00
	5.854E+00	-1.553E+00
<i>s</i>	1.287E+00	1.000E+00
<i>s</i>	5.900E-01	1.000E+00
<i>sp</i>	1.100E-01	<i>s</i> : 1.000E+00 <i>p</i> : 1.000E+00
<i>p</i>	7.925E+00	4.953E+00
	7.342E+00	-5.898E+00
<i>p</i>	1.913E+00	3.047E-01
	1.072E+00	7.165E-01
<i>p</i>	4.379E-01	1.000E+00
<i>d</i>	3.940E+00	-5.826E-01
	3.588E+00	5.923E-01
	1.286E+00	4.737E-01
	5.198E-01	5.765E-01
<i>d</i>	2.000E-01	1.000E+00

Basissatz Sb

Tabelle 56: Verwendeter Basissatz von Sb.

Typ	Exponent	Kontraktionskoeffizient
<i>s</i>	4.340E+06	4.860E-05
	6.445E+05	3.860E-04
	1.393E+05	2.270E-03
	3.539E+04	1.120E-02
	1.023E+04	4.620E-02
	3.260E+03	1.547E-01
	1.154E+03	3.504E-01
	4.587E+02	4.279E-01
	1.925E+02	1.944E-01
<i>sp</i>	1.255E+04	<i>s</i> : -2.660E-04 <i>p</i> : 1.060E-03
	2.932E+03	<i>s</i> : -6.020E-03 <i>p</i> : 9.550E-03
	9.023E+02	<i>s</i> : -5.200E-02 <i>p</i> : 5.640E-02
	3.199E+02	<i>s</i> : -1.466E-01 <i>p</i> : 2.169E-01
	1.291E+02	<i>s</i> : 1.223E-01 <i>p</i> : 4.507E-01
	5.995E+01	<i>s</i> : 5.905E-01 <i>p</i> : 4.396E-01
	2.890E+01	<i>s</i> : 4.507E-01 <i>p</i> : 2.011E-01
	2.809E+02	<i>s</i> : 6.680E-03 <i>p</i> : -1.340E-02
<i>sp</i>	1.110E+02	<i>s</i> : -3.000E-02 <i>p</i> : -6.670E-02
	4.612E+01	<i>s</i> : -3.196E-01 <i>p</i> : 1.850E-02
	2.086E+01	<i>s</i> : -1.120E-02 <i>p</i> : 8.425E-01
	9.725E+00	<i>s</i> : 9.139E-01 <i>p</i> : 1.293E+00
	4.635E+00	<i>s</i> : 4.359E-01 <i>p</i> : 4.201E-01
<i>d</i>	3.705E+02	1.330E-02
	1.103E+02	9.300E-02
	4.133E+01	3.003E-01
	1.707E+01	4.710E-01
	7.446E+00	3.145E-01
	3.029E+00	5.070E-02
<i>sp</i>	7.638E+00	<i>s</i> : -4.712E+00 <i>p</i> : -7.850E-02
	3.716E+00	<i>s</i> : 1.291E+00 <i>p</i> : 5.824E-01
	1.681E+00	<i>s</i> : 1.104E+01 <i>p</i> : 1.026E+00
<i>sp</i>	7.540E-01	<i>s</i> : 1.000E+00 <i>p</i> : 1.000E+00
<i>d</i>	5.864E+00	2.184E-01
	2.314E+00	5.543E-01
	9.270E-01	4.463E-01
<i>d</i>	3.488E-01	1.000E+00
<i>sp</i>	3.681E-01	<i>s</i> : 1.000E+00 <i>p</i> : 1.000E+00
<i>sp</i>	2.000E-01	<i>s</i> : 1.000E+00 <i>p</i> : 1.000E+00

Basissatz S

Tabelle 57: Verwendeter Basissatz von S.

Typ	Exponent	Kontraktionskoeffizient
<i>s</i>	1.092E+05	2.520E-04
	1.624E+04	1.993E-03
	3.573E+03	1.112E-02
	9.432E+02	4.989E-02
	2.873E+02	1.661E-01
	9.991E+01	3.627E-01
	3.860E+01	4.109E-01
	1.553E+01	1.458E-01
<i>sp</i>	2.812E+02	<i>s</i> : -5.778E-03 <i>p</i> : 8.143E-03
	6.711E+01	<i>s</i> : -6.659E-02 <i>p</i> : 5.656E-02
	2.179E+01	<i>s</i> : -1.204E-01 <i>p</i> : 2.040E-01
	8.210E+00	<i>s</i> : 2.741E-01 <i>p</i> : 3.973E-01
	3.418E+00	<i>s</i> : 6.464E-01 <i>p</i> : 3.946E-01
	1.545E+00	<i>s</i> : 2.926E-01 <i>p</i> : 1.544E-01
<i>sp</i>	4.375E+00	<i>s</i> : -1.750E-01 <i>p</i> : -6.134E-02
	1.810E+00	<i>s</i> : -5.939E-01 <i>p</i> : 1.272E-01
	6.834E-01	<i>s</i> : 8.299E-01 <i>p</i> : 1.222E+00
<i>d</i>	3.154E-01	1.000E+00
<i>sp</i>	2.850E-01	<i>s</i> : 1.000E+00 <i>p</i> : 1.000E+00
<i>sp</i>	1.750E-01	<i>s</i> : 1.000E+00 <i>p</i> : 1.000E+00

Basissatz Se

Tabelle 58: Verwendeter Basissatz von Se.

Typ	Exponent	Kontraktionskoeffizient
<i>s</i>	2.275E+06	3.800E-05
	3.200E+05	3.344E-04
	6.497E+04	2.124E-03
	1.572E+04	1.119E-02
	4.347E+03	4.790E-02
	1.368E+03	1.574E-01
	4.833E+02	3.523E-01
	1.871E+02	4.233E-01
	7.513E+01	1.536E-01
<i>sp</i>	5.242E+03	<i>s</i> : -3.730E-04 <i>p</i> : 9.764E-04
	1.193E+03	<i>s</i> : -7.230E-03 <i>p</i> : 9.285E-03
	3.543E+02	<i>s</i> : -6.189E-02 <i>p</i> : 5.674E-02
	1.216E+02	<i>s</i> : -1.458E-01 <i>p</i> : 2.181E-01
	4.677E+01	<i>s</i> : 2.461E-01 <i>p</i> : 4.479E-01
	1.975E+01	<i>s</i> : 7.125E-01 <i>p</i> : 3.952E-01
	8.441E+00	<i>s</i> : 2.394E-01 <i>p</i> : 9.678E-02
	1.034E+02	<i>s</i> : 3.906E-03 <i>p</i> : -1.483E-02
<i>sp</i>	3.644E+01	<i>s</i> : -5.407E-02 <i>p</i> : -7.139E-02
	1.541E+01	<i>s</i> : -3.233E-01 <i>p</i> : 1.166E-01
	6.326E+00	<i>s</i> : 2.642E-01 <i>p</i> : 9.701E-01
	2.629E+00	<i>s</i> : 9.547E-01 <i>p</i> : 1.213E+00
	1.049E+00	<i>s</i> : 2.368E-01 <i>p</i> : 3.284E-01
	2.026E+02	5.270E-03
<i>d</i>	5.970E+01	4.036E-02
	2.152E+01	1.620E-01
	8.335E+00	3.687E-0
	3.152E+00	4.644E-01
	1.091E+00	1.000E+00
<i>d</i>	5.000E-01	1.000E+00
<i>sp</i>	2.318E+00	<i>s</i> : -9.089E-01 <i>p</i> : -1.759E-01
	9.459E-01	<i>s</i> : -5.958E-01 <i>p</i> : 5.555E-01
	4.098E-01	<i>s</i> : 3.163E+00 <i>p</i> : 2.812E+00
<i>sp</i>	2.000E-01	<i>s</i> : 1.000E+00 <i>p</i> : 1.000E+00

A.3 Untersuchung des ternären Systems Ni-Ge-As

A.3.1 Synthesebedingungen

Tabelle 59: Synthesebedingungen für die Untersuchungen zum ternären System Ni-Ge-As.

	Edukt	m [mg]	n [mmol]	M [g/mol]	T [K]
Ni ₃ Ge ₂ As ₂	Ni	146.5	2.496	58.69	970
	Ge	120.7	1.664	72.64	
	As	124.7	1.664	74.92	
NiGe _{1.5} As _{0.5}	Ni	70.2	1.196	58.69	920
	Ge	130.3	1.794	72.64	
	As	44.8	0.598	74.92	
NiGeAs	Ni	59.9	1.020	58.69	920
	Ge	74.2	1.020	72.64	
	As	76.5	1.020	74.92	
NiGe _{0.5} As _{1.5}	Ni	47.8	0.814	58.69	920
	Ge	29.6	0.407	72.64	
	As	91.6	1.221	74.92	

A.3.2 Pulverdiffraktometrie

Indizierung:

Wavelength: 1.540598

Number of accepted peaks: 27

2Theta window: 0.030

2Theta zeropoint: -0.0213 (fixed)

Symmetry : Orthorhombic P
Spacegroup: *P m n 21* (No. 31)

Initial cell parameters:

Cell_A : 5.9827
Cell_B : 5.2944
Cell_C : 2.9890

Refined cell parameters:

Cell_A : 5.9827(14)
Cell_B : 5.2944(13)
Cell_C : 2.9890(7)
Cell_Volume: 94.68(3)

Number of single indexed lines: 11
Number of unindexed lines : 16

Final 2Theta window: 0.0300

N	2Th[obs]	H	K	L	2Th[calc]	obs-calc	Int.	d[obs]	d[calc]
1	29.867	2	0	0	29.845	0.0223	2.7	2.9891	2.9913
2	33.845	0	2	0	33.834	0.0113	100.0	2.6463	2.6472
3	34.379	2	1	0	34.407	-0.0284	37.0	2.6065	2.6044
4	36.927		---	not indexed	---		2.8	2.4323	
5	37.666	1	1	1	37.657	0.0091	7.8	2.3862	2.3868
6	37.836		---	not indexed	---		10.2	2.3759	
7	45.510		---	not indexed	---		1.3	1.9915	
8	46.186	2	1	1	46.194	-0.0083	54.0	1.9639	1.9636
9	48.317	1	2	1	48.343	-0.0255	22.7	1.8822	1.8812
10	48.726		---	not indexed	---		8.8	1.8673	
11	53.805		---	not indexed	---		1.5	1.7024	
12	55.523		---	not indexed	---		11.9	1.6538	
13	57.717		---	not indexed	---		1.8	1.5960	
14	58.264	3	1	1	58.235	0.0294	2.2	1.5823	1.5830
15	60.760		---	not indexed	---		2.0	1.5231	
16	62.003	4	0	0	61.998	0.0056	1.0	1.4955	1.4957
17	62.528		---	not indexed	---		11.5	1.4842	
18	69.117		---	not indexed	---		1.1	1.3580	
19	71.187	0	4	0	71.179	0.0082	7.2	1.3235	1.3236
20	72.354		---	not indexed	---		2.3	1.3050	
21	72.572	0	2	2	72.582	-0.0096	2.6	1.3016	1.3014
22	72.927	2	1	2	72.918	0.0088	0.9	1.2961	1.2963
23	74.904		---	not indexed	---		1.6	1.2667	
24	83.478		---	not indexed	---		1.3	1.1571	
25	86.489		---	not indexed	---		0.8	1.1243	
26	87.073		---	not indexed	---		0.6	1.1183	
27	87.944		---	not indexed	---		1.7	1.1094	

Average delta (2Theta) = 0.015

Maximum delta (2Theta) = 0.029 (peak 14) = 1.9 * average

Figure of Merit F(11) = 14.2 (0.015, 51)

Durbin-Watson serial correlation = 2.472 (not significant)

Sqrt[sum(w * delta(q)^2)/(Nobs - Nvar)] = 0.00016133

Pulverdiffraktogramme:

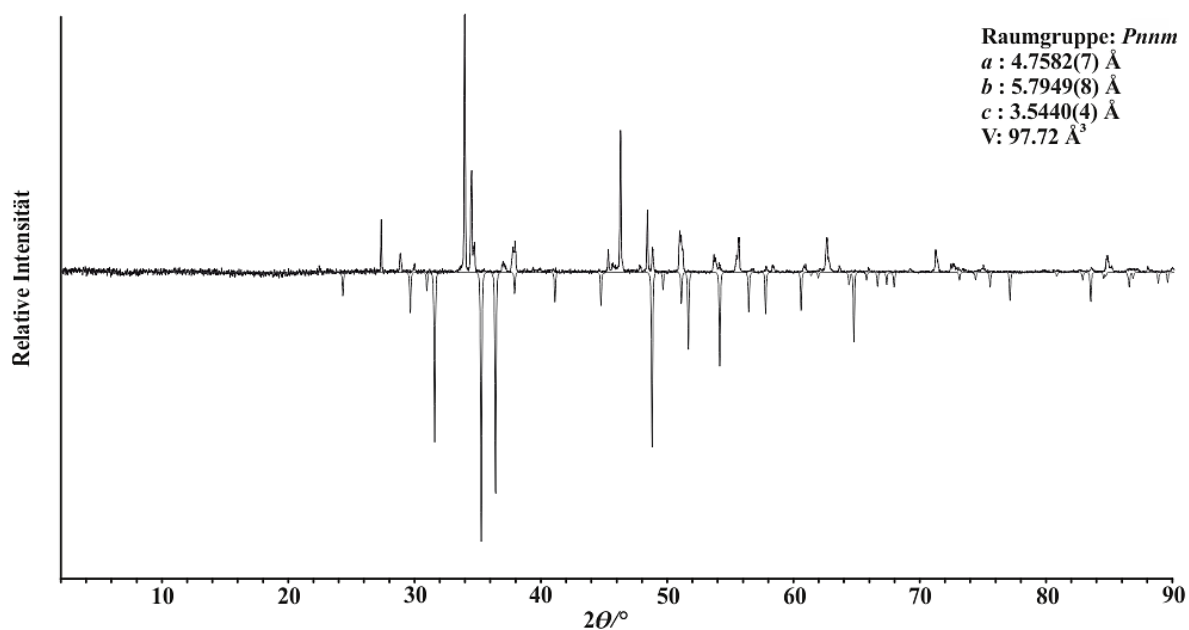


Abbildung 122: Vergleich des experimentellen Pulverdiffraktogramms von NiGeAs (oben) mit dem Reflexmuster von NiAs₂ (unten).¹⁶⁴

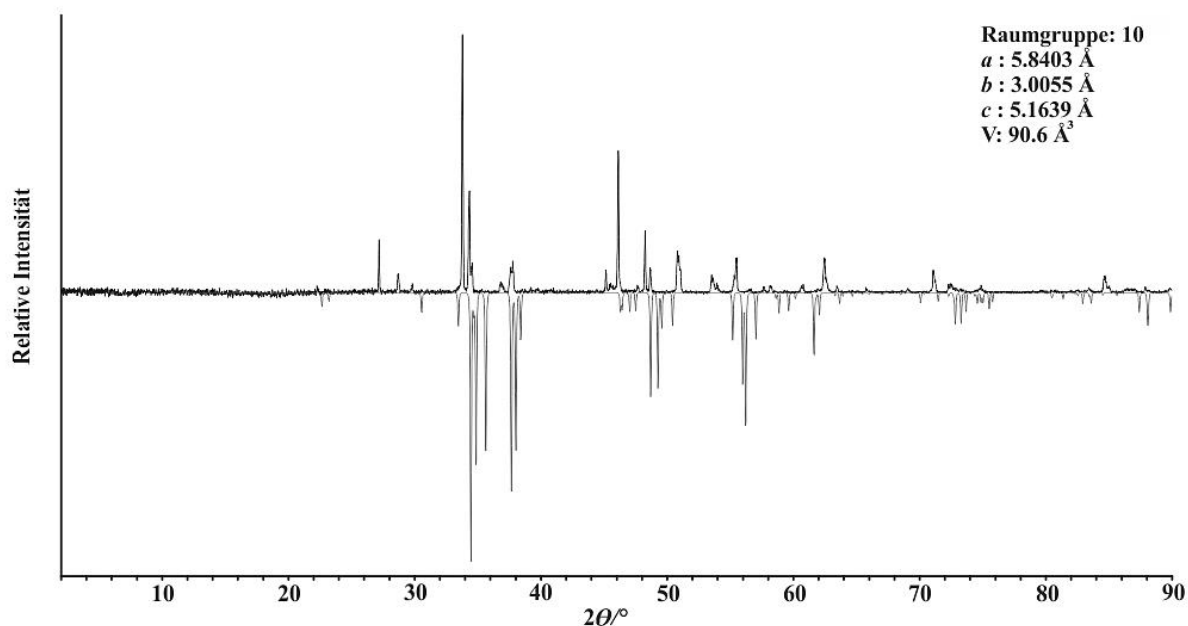


Abbildung 123: Vergleich des experimentellen Pulverdiffraktogramms von NiGeAs (oben) mit dem aus VASP Daten des Strukturtyps mit Raumgruppe 10 simulierten Reflexmuster (unten).

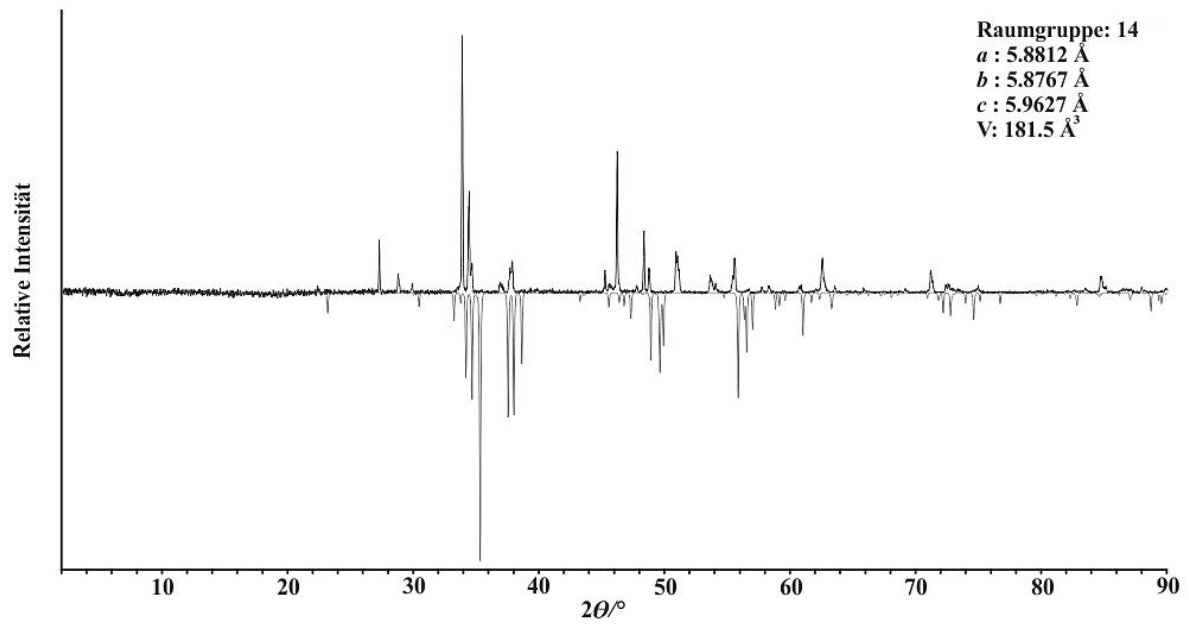


Abbildung 124: Vergleich des experimentellen Pulverdiffraktogramms von NiGeAs (oben) mit dem aus VASP Daten des Strukturtyps mit Raumgruppe 14 simulierten Reflexmuster (unten).

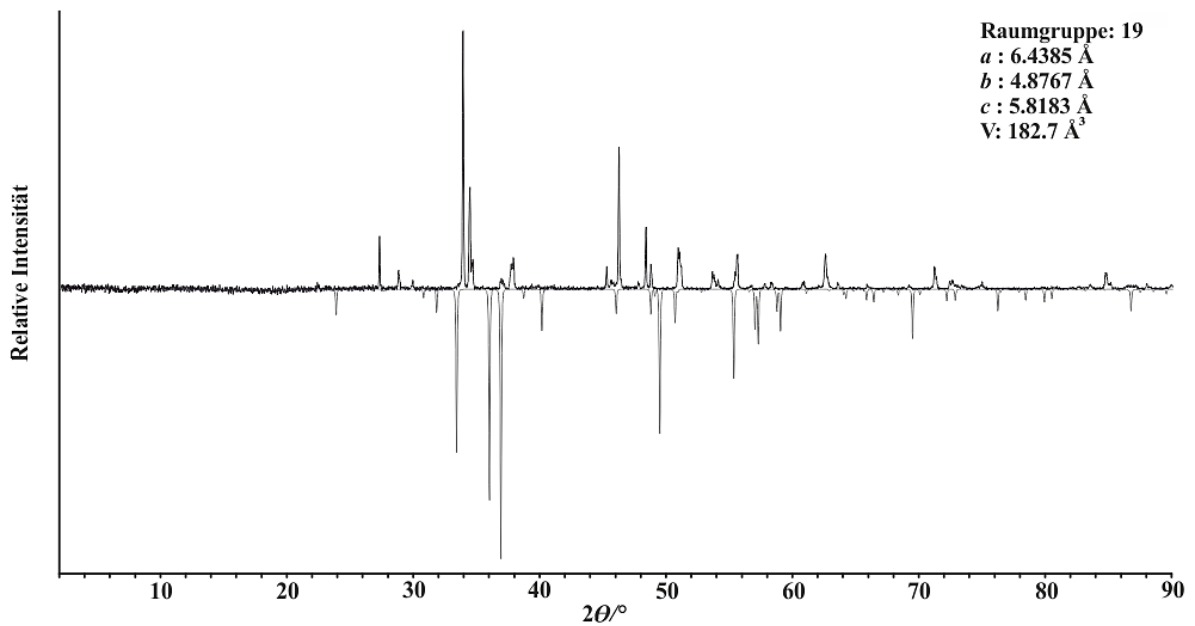


Abbildung 125: Vergleich des experimentellen Pulverdiffraktogramms von NiGeAs (oben) mit dem aus VASP Daten des Strukturtyps mit Raumgruppe 19 simulierten Reflexmuster (unten).

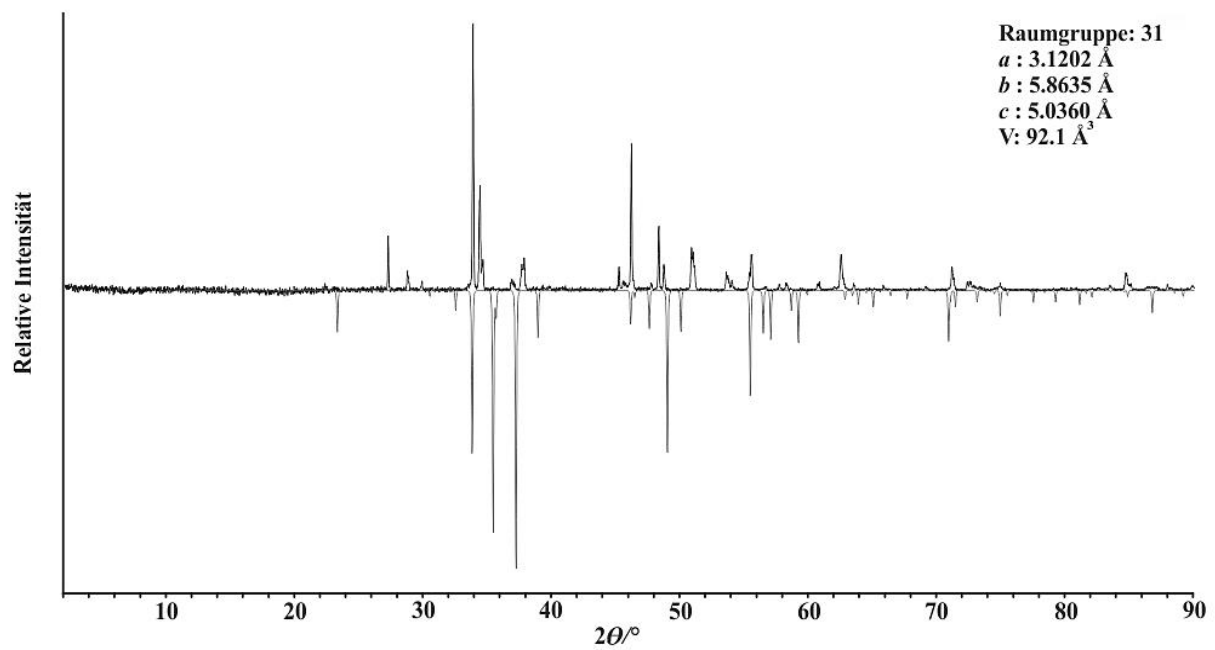


Abbildung 126: Vergleich des experimentellen Pulverdiffraktogramms von NiGeAs (oben) mit dem aus VASP Daten des Strukturtyps mit Raumgruppe 31 simulierten Reflexmuster (unten).

A.3.3 Strukturvorschlag für NiGeAs

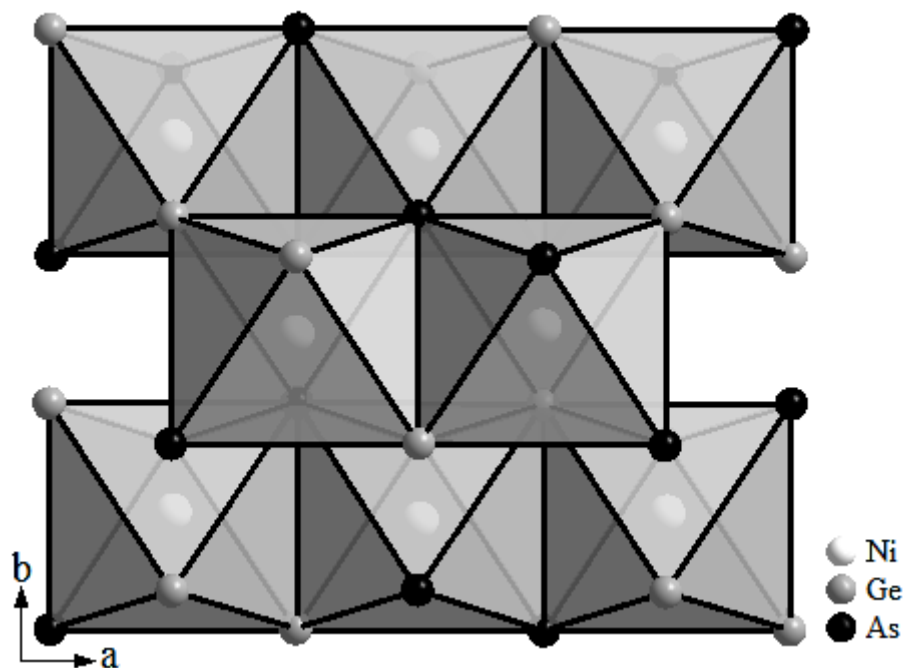


Abbildung 127: Schematische Darstellung der Oktaederverknüpfung innerhalb der Schichtstruktur des Strukturtyps mit RG19.

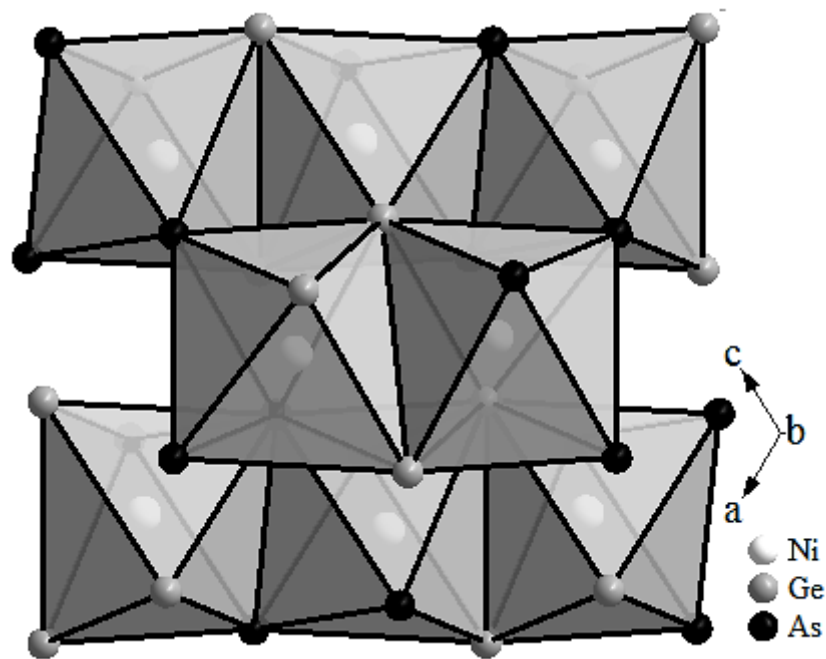


Abbildung 128: Schematische Darstellung der Oktaederverknüpfung innerhalb der Schichtstruktur des Strukturtyps mit RG14.

A.4 Untersuchung des ternären Systems Co-Sb-Te

A.4.1 Synthesebedingungen

Tabelle 60: Synthesebedingungen für die Untersuchungen zum ternären System Co-Sb-X (X = Se, Te).

	Edukt	m [mg]	n [mmol]	M [g/mol]	T [K]
CoSbSe	Co	70.1	1.188	58.93	920
	Sb	144.8	1.188	121.8	
	Se	93.9	1.188	78.96	
CoSbTe	Co	71.1	1.205	58.93	920
	Sb	146.8	1.205	121.8	
	Te	153.8	1.205	127.6	

A.4.2 Pulverdiffraktometrie

CoSbSe

Indizierung:

Wavelength: 1.540598

Number of accepted peaks: 16

2Theta window: 0.030

2Theta zeropoint: 0.0173 (fixed)

Symmetry : Orthorhombic P

Spacegroup: *P n n m* (No. 58)

Initial cell parameters:

Cell_A : 6.0349

Cell_B : 5.0559

Cell_C : 3.6915

Refined cell parameters:

Cell_A : 6.0349(12)

Cell_B : 5.0559(11)

Cell_C : 3.6915(6)

Cell_Volume: 112.632(23)

Number of single indexed lines: 14

Number of unindexed lines : 0

Final 2Theta window: 0.0300

N	2Th[obs]	H	K	L	2Th[calc]	obs-calc	Int.	d[obs]	d[calc]
1	28.323	1	0	1	28.318	0.0046	21.7	3.1485	3.1490
2	29.947	0	1	1	29.947	-0.0006	35.6	2.9814	2.9813
3	33.497	1	1	1	33.498	-0.0017	100.0	2.6731	2.6730
4	34.598	2	1	0	34.590	0.0081	50.2	2.5905	2.5911
5	35.487	0	2	0	35.482	0.0049	6.4	2.5276	2.5279
6	42.598	2	1	1	42.596	0.0021	5.4	2.1207	2.1208
7	45.989	1	2	1	46.003	-0.0140	32.5	1.9719	1.9713
8	48.663	3	1	0	48.676	-0.0133	4.6	1.8696	1.8691
9	49.318	0	0	2	49.334	-0.0159	10.4	1.8463	1.8457
10	51.726	3	0	1	51.709	0.0173	16.3	1.7658	1.7664
11	53.344	2	2	1	53.354	-0.0097	4.2	1.7160	1.7157
12	55.040	3	1	1	55.024	0.0157	8.5	1.6671	1.6675
		1	1	2	55.065	-0.0253			1.6664
13	61.641	2	1	2	61.648	-0.0073	16.5	1.5035	1.5033
14	62.255	0	2	2	62.228	0.0265	5.1	1.4901	1.4907
15	64.292	3	2	1	64.281	0.0102	5.0	1.4477	1.4479
		1	2	2	64.319	-0.0271			1.4472
16	78.355	3	3	1	78.357	-0.0015	3.7	1.2194	1.2193

Average delta (2Theta) = 0.010

Maximum delta (2Theta) = 0.026 (peak 14) = 2.8 * average

Figure of Merit F(16) = 42.8 (0.010, 39)

Durbin-Watson serial correlation = 2.244 (not significant)

Sqrt[sum(w * delta(q)^2)/(Nobs - Nvar)] = 0.00010113

Pulverdiffraktogramm:

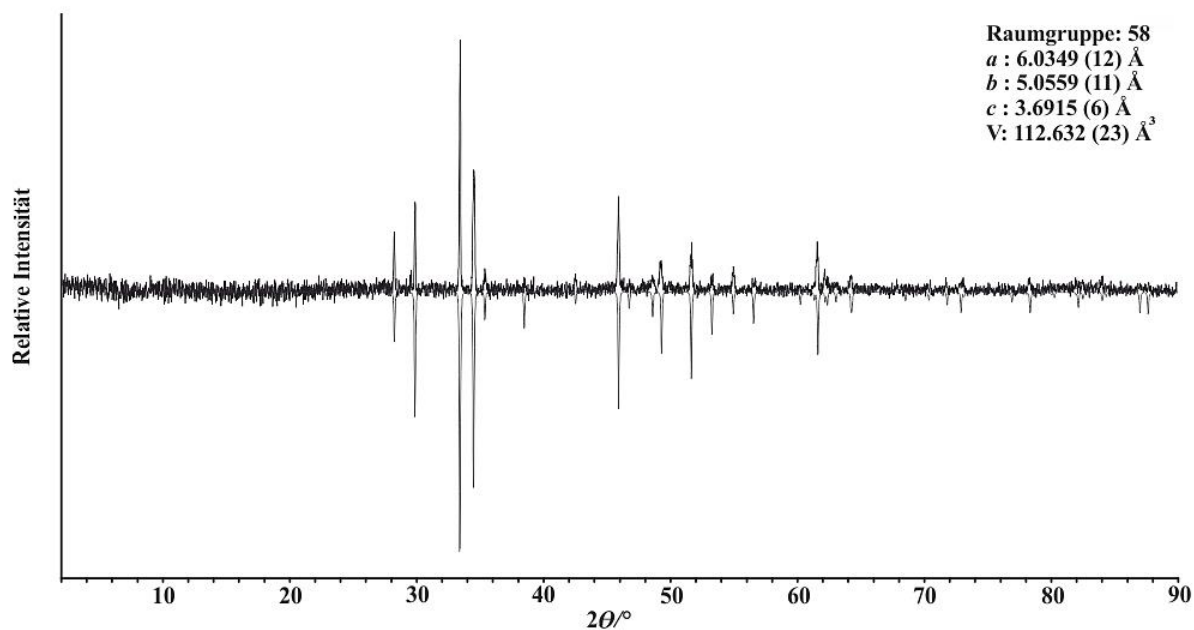


Abbildung 129: Vergleich des experimentellen Pulverdiffraktogramms von CoSbSe (oben) mit einem aus publizierten Daten simulierten Reflexmuster.²¹⁸

CoSbTe

Indizierung:

RG58

Wavelength: 1.540598

Number of accepted peaks: 25

2Theta window: 0.040

2Theta zeropoint: -0.0410 (fixed)

Symmetry : Orthorhombic P
Spacegroup: P n n m (No. 58)

Initial cell parameters:

Cell_A : 5.2721
Cell_B : 6.2668
Cell_C : 3.8407

Refined cell parameters:

Cell_A : 5.2721(7)
Cell_B : 6.2668(9)
Cell_C : 3.8407(7)
Cell_Volume: 126.894(23)

Number of single indexed lines: 20

Number of unindexed lines : 1

Final 2Theta window: 0.0400

N	2Th[obs]	H	K	L	2Th[calc]	obs-calc	Int.	d[obs]	d[calc]
1	27.212	1	0	1	27.210	0.0013	21.7	3.2745	3.2747
2	28.734	0	1	1	28.735	-0.0005	19.5	3.1044	3.1043
3	32.155	1	1	1	32.152	0.0033	93.2	2.7815	2.7817
4	33.231	2	1	0	33.234	-0.0035	100.0	2.6939	2.6936
5	33.979	0	2	0	33.982	-0.0032	16.1	2.6363	2.6360
6	36.952	1	2	0	36.965	-0.0132	3.6	2.4307	2.4298
7	44.069	1	2	1	44.065	0.0039	48.2	2.0532	2.0534
8	44.889	2	2	0	44.899	-0.0100	5.5	2.0176	2.0172
9	46.738	3	1	0	46.737	0.0009	6.0	1.9420	1.9421
10	47.286	0	0	2	47.297	-0.0107	17.3	1.9208	1.9204
11	49.645	3	0	1	49.639	0.0055	25.6	1.8349	1.8351
12	51.112	2	2	1	51.105	0.0071	7.9	1.7856	1.7858
13	52.773	1	1	2	52.751	0.0227	10.2	1.7332	1.7339
		3	1	1	52.778	-0.0051			1.7331
14	54.164	1	3	0	54.160	0.0034	3.4	1.6920	1.6921
15	59.024	2	1	2	59.027	-0.0027	15.9	1.5637	1.5637
16	59.652	1	3	1	59.664	-0.0121	8.9	1.5488	1.5485
17	61.524	1	2	2	61.497	0.0264	9.9	1.5060	1.5066
		3	2	1	61.522	0.0013			1.5061
18	68.717	3	1	2	68.682	0.0358	3.2	1.3649	1.3655
19	69.793	4	2	0	69.773	0.0199	9.6	1.3465	1.3468
20	74.739	1	3	2	74.709	0.0297	4.0	1.2691	1.2696
		3	3	1	74.732	0.0069			1.2692

21	78.317	1	1	3	78.285	0.0320	2.3	1.2198	1.2203
		5	1	0	78.353	-0.0357			1.2194
22	83.389	2	4	1	83.365	0.0245	2.4	1.1581	1.1583
23	87.097		---	not indexed	---		3.8	1.1180	
24	88.715	3	3	2	88.740	-0.0253	5.5	1.1018	1.1015
25	90.359	5	2	1	90.381	-0.0223	2.7	1.0860	1.0858

Average delta (2Theta) = 0.011

Maximum delta (2Theta) = 0.036 (peak 18) = 3.4 * average

Figure of Merit F(24) = 36.0 (0.011, 63)

Durbin-Watson serial correlation = 1.184 (not significant)

Sqrt[sum(w * delta(q)^2)/(Nobs - Nvar)] = 0.00011773

RG31

Wavelength: 1.540598

Number of accepted peaks: 25

2Theta window: 0.040

2Theta zeropoint: -0.0410 (fixed)

Symmetry : Orthorhombic P

Spacegroup: P m n 21 (No. 31)

Initial cell parameters:

Cell_A : 6.2668

Cell_B : 5.2721

Cell_C : 3.8407

Refined cell parameters:

Cell_A : 6.2668(9)

Cell_B : 5.2721(7)

Cell_C : 3.8407(7)

Cell_Volume: 126.894(23)

Number of single indexed lines: 20

Number of unindexed lines : 1

Final 2Theta window: 0.0400

N	2Th[obs]	H	K	L	2Th[calc]	obs-calc	Int.	d[obs]	d[calc]
1	27.212	1	0	1	27.210	0.0013	21.7	3.2745	3.2747
2	28.734	0	1	1	28.735	-0.0005	19.5	3.1044	3.1043
3	32.155	1	1	1	32.152	0.0033	93.2	2.7815	2.7817
4	33.231	2	1	0	33.234	-0.0035	100.0	2.6939	2.6936
5	33.979	0	2	0	33.982	-0.0032	16.1	2.6363	2.6360
6	36.952	1	2	0	36.965	-0.0132	3.6	2.4307	2.4298
7	44.069	1	2	1	44.065	0.0039	48.2	2.0532	2.0534
8	44.889	2	2	0	44.899	-0.0100	5.5	2.0176	2.0172
9	46.738	3	1	0	46.737	0.0009	6.0	1.9420	1.9421
10	47.286	0	0	2	47.297	-0.0107	17.3	1.9208	1.9204
11	49.645	3	0	1	49.639	0.0055	25.6	1.8349	1.8351
12	51.112	2	2	1	51.105	0.0071	7.9	1.7856	1.7858

13	52.773	1	1	2	52.751	0.0227	10.2	1.7332	1.7339
		3	1	1	52.778	-0.0051			1.7331
14	54.164	1	3	0	54.160	0.0034	3.4	1.6920	1.6921
15	59.024	2	1	2	59.027	-0.0027	15.9	1.5637	1.5637
16	59.652	1	3	1	59.664	-0.0121	8.9	1.5488	1.5485
17	61.524	1	2	2	61.497	0.0264	9.9	1.5060	1.5066
		3	2	1	61.522	0.0013			1.5061
18	68.717	3	1	2	68.682	0.0358	3.2	1.3649	1.3655
19	69.793	4	2	0	69.773	0.0199	9.6	1.3465	1.3468
20	74.739	1	3	2	74.709	0.0297	4.0	1.2691	1.2696
		3	3	1	74.732	0.0069			1.2692
21	78.317	1	1	3	78.285	0.0320	2.3	1.2198	1.2203
		5	1	0	78.353	-0.0357			1.2194
22	83.389	2	4	1	83.365	0.0245	2.4	1.1581	1.1583
23	87.097		---	not indexed	---		3.8	1.1180	
24	88.715	3	3	2	88.740	-0.0253	5.5	1.1018	1.1015
25	90.359	5	2	1	90.381	-0.0223	2.7	1.0860	1.0858

Average delta (2Theta) = 0.011

Maximum delta (2Theta) = 0.036 (peak 18) = 3.4 * average

Figure of Merit F(24) = 32.8 (0.011, 69)

Durbin-Watson serial correlation = 1.184 (not significant)

Sqrt[sum(w * delta(q)^2)/(Nobs - Nvar)] = 0.00011773

Pulverdiffraktogramme:

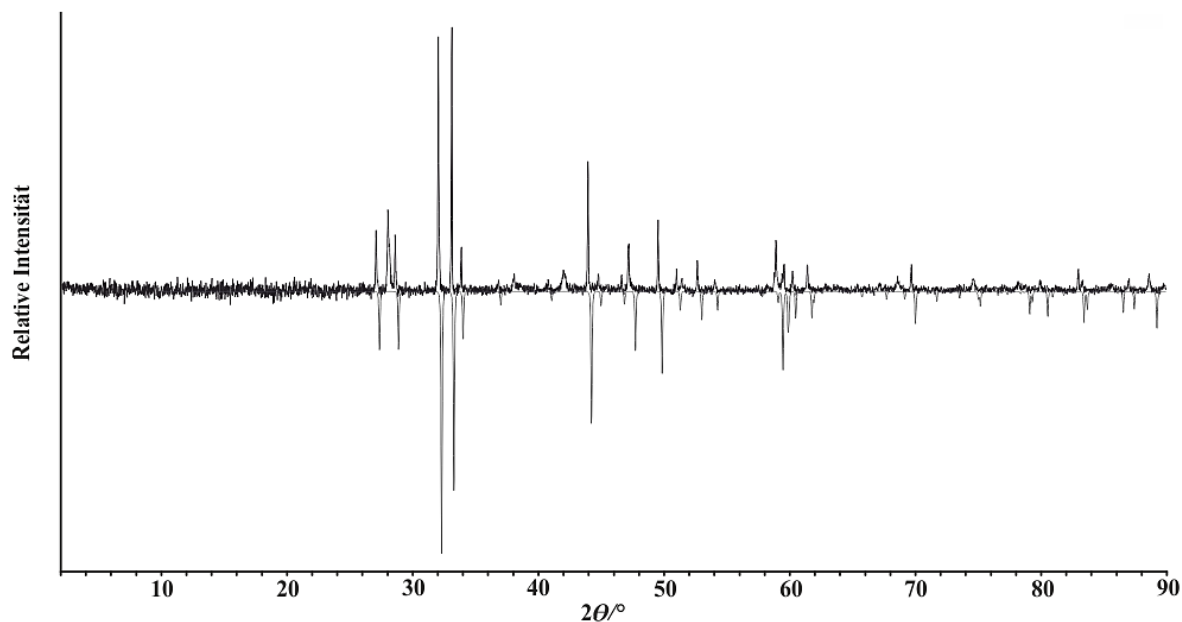


Abbildung 130: Vergleich des experimentellen Pulverdiffraktogramms von CoSbTe (oben) mit einem aus Einkristalldaten (CoTe₂ als Beispiel für die beiden ungeordneten Modelle) simulierten Reflexmuster.

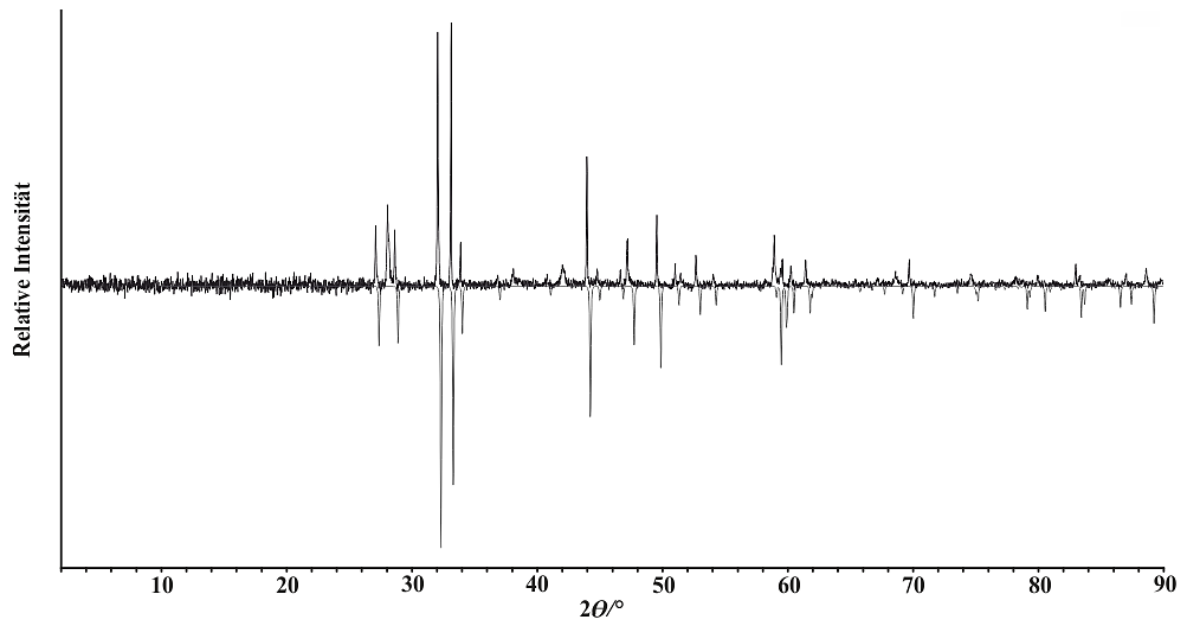


Abbildung 131: Vergleich des experimentellen Pulverdiffraktogramms von CoSbTe (oben) mit einem aus Einkristalldaten (ternäres Strukturmodell CoSbTe, RG31) simulierten Reflexmuster.

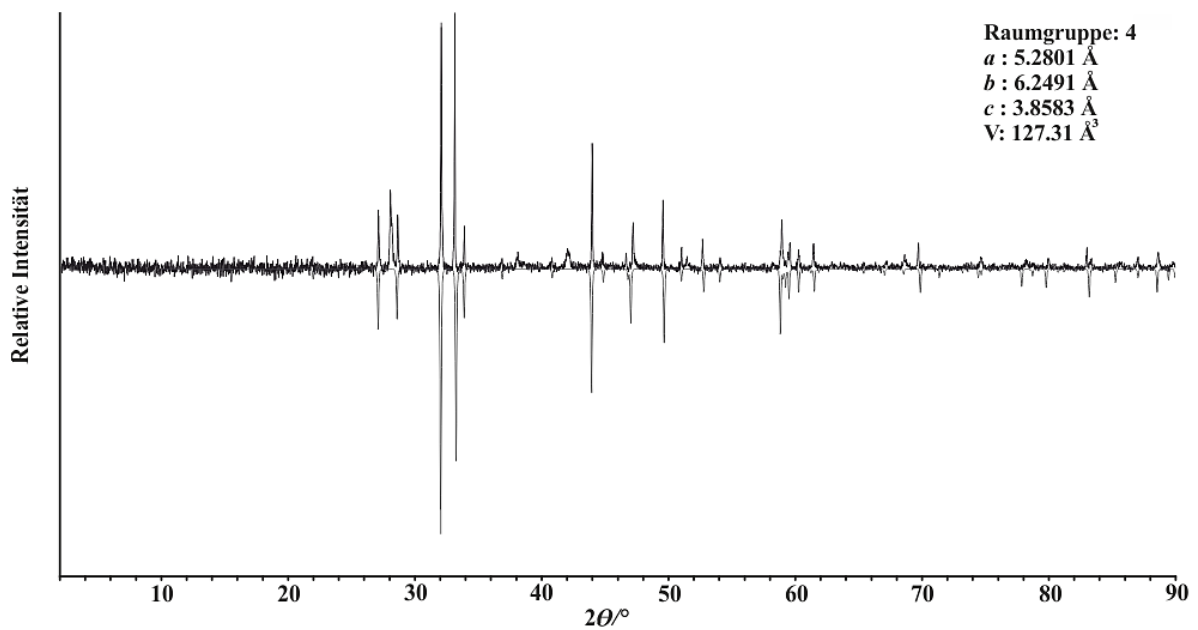


Abbildung 132: Vergleich des experimentellen Pulverdiffraktogramms von CoSbTe (oben) mit dem aus VASP Daten des Strukturtyps mit der Raumgruppe 4 simulierten Reflexmuster (unten).

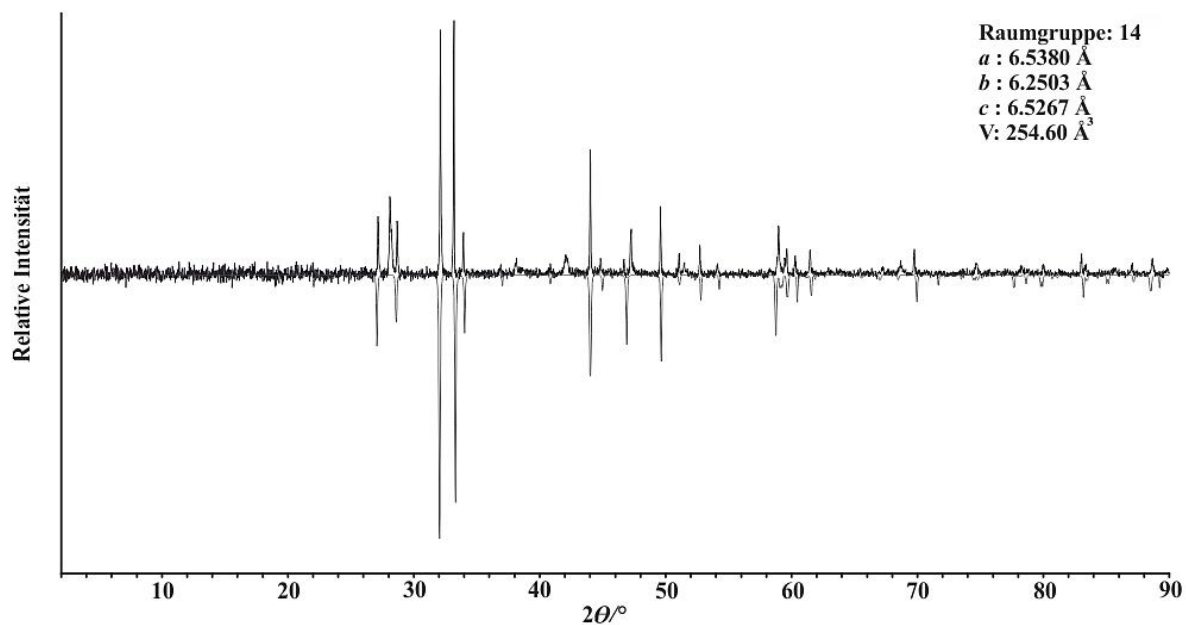


Abbildung 133: Vergleich des experimentellen Pulverdiffraktogramms von CoSbTe (oben) mit dem aus VASP Daten des Strukturtyps mit der Raumgruppe 14 simulierten Reflexmuster (unten).

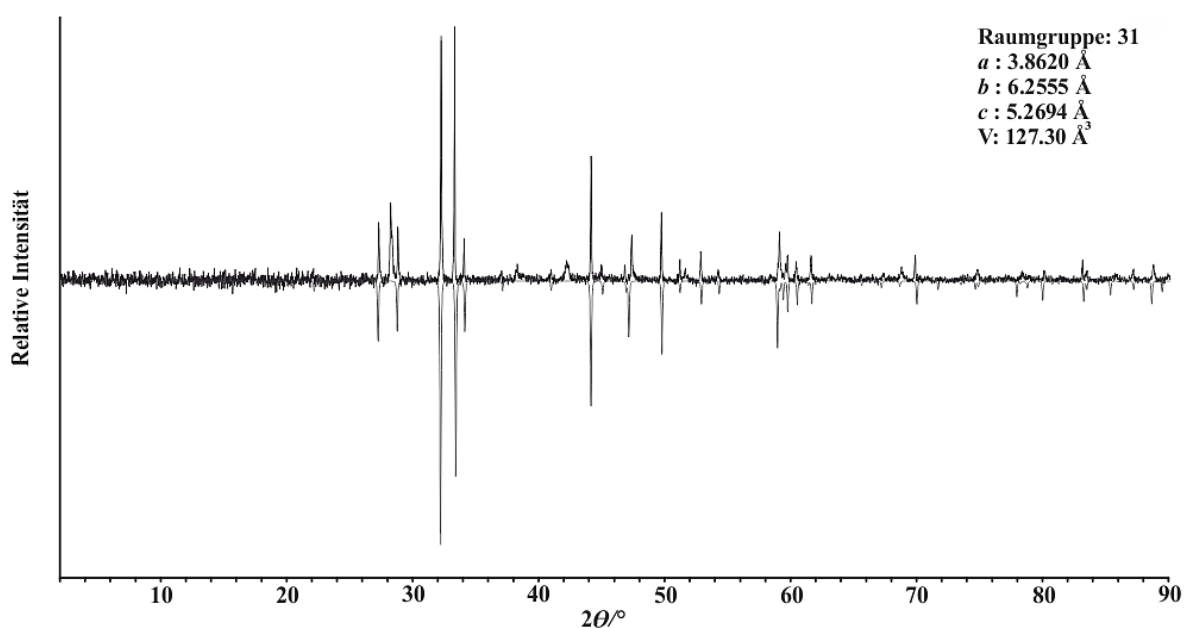


Abbildung 134: Vergleich des experimentellen Pulverdiffraktogramms von CoSbTe (oben) mit dem aus VASP Daten des Strukturtyps mit der Raumgruppe 31 simulierten Reflexmuster (unten).

A.5 Untersuchung des ternären Systems $\text{Ni}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$

A.5.1 Synthesebedingungen

Tabelle 61: Synthesebedingungen für die Untersuchungen zum ternären System $\text{Ni}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$.

	Edukt	m [mg]	n [mmol]	M [g/mol]	T [K]
$\text{Ni}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$	Ni	465.9	7.938	58.69	970
	Pb	1096.6	5.292	207.2	
	S	169.7	5.292	32.06	

A.5.2 Pulverdiffraktometrie

Indizierung

Wavelength: 1.540598

Number of accepted peaks: 19

2Theta window: 0.040

2Theta zeropoint: 0.0155 (fixed)

Symmetry : Trigonal_H R
Spacegroup: R $\bar{3}$ m (No. 166)

Initial cell parameters:

Cell_A : 5.5803
Cell_C : 13.6242

Refined cell parameters:

Cell_A : 5.5803(6)
Cell_C : 13.6242(21)
Cell_Volume: 367.41(6)

Number of single indexed lines: 16

Number of unindexed lines : 1

Final 2Theta window: 0.0400

N	2Th[obs]	H	K	L	2Th[calc]	obs-calc	Int.	d[obs]	d[calc]
1	19.515	0	0	3	19.531	-0.0161	13.2	4.5451	4.5414
2	22.540	0	1	2	22.540	0.0002	100.0	3.9415	3.9415
3	32.074	1	1	0	32.053	0.0213	97.0	2.7883	2.7901
4	37.784	0	2	1	37.781	0.0029	21.8	2.3790	2.3792
		1	1	3	37.813	-0.0283			2.3773
5	39.536	2	0	2	39.541	-0.0043	72.3	2.2775	2.2773
6	46.014	0	2	4	46.016	-0.0027	63.8	1.9709	1.9708
7	50.436	2	0	5	50.438	-0.0024	6.1	1.8080	1.8079
8	51.770	1	2	2	51.776	-0.0061	29.9	1.7644	1.7643
9	51.879	1	1	6	51.873	0.0053	30.1	1.7610	1.7612
10	57.160	3	0	0	57.134	0.0260	39.3	1.6102	1.6109
		2	1	4	57.179	-0.0195			1.6097
11	67.018	2	2	0	67.030	-0.0124	20.6	1.3953	1.3951

12	67.203	2	0	8	67.196	0.0067	16.8	1.3919	1.3920
13	71.743	3	1	2	71.708	0.0349	10.3	1.3146	1.3151
14	76.330		---	not indexed	---		8.6	1.2466	
15	80.770	2	2	6	80.788	-0.0189	12.6	1.1889	1.1887
16	85.133	4	0	4	85.141	-0.0085	7.6	1.1387	1.1387
17	89.479	2	3	2	89.486	-0.0066	4.8	1.0944	1.0943
18	89.721	2	1	10	89.715	0.0056	5.9	1.0920	1.0921
19	93.888	3	2	4	93.884	0.0038	8.3	1.0542	1.0542

Average delta (2Theta) = 0.010

Maximum delta (2Theta) = 0.035 (peak 13) = 3.5 * average

Figure of Merit F(18) = 35.7 (0.010, 51)

Durbin-Watson serial correlation = 2.116 (not significant)

Sqrt[sum(w * delta(q)^2)/(Nobs - Nvar)] = 0.00010683

A.6 Untersuchung des ternären Systems $\text{Ni}_3\text{Pb}_2\text{Se}_2$

A.6.1 Synthesebedingungen

Tabelle 62: Synthesebedingungen für die Untersuchungen zum ternären System $\text{Ni}_3\text{Pb}_2\text{Se}_2$.

	Edukt	m [mg]	n [mmol]	M [g/mol]	T [K]
$\text{Ni}_3\text{Pb}_2\text{Se}_2$	Ni	484.5	8.255	58.69	870
	Pb	1140.3	5.503	207.2	auf
	Se	434.6	5.503	78.96	1170

A.6.2 Pulverdiffraktometrie

Indizierung

Wavelength: 1.540598

Number of accepted peaks: 34

2Theta window: 0.040

2Theta zeropoint: -0.0431 (fixed)

Symmetry : Trigonal_H R
Spacegroup: R -3 m (No. 166)

Initial cell parameters:
Cell_A : 5.6385
Cell_C : 14.3476

Refined cell parameters:
Cell_A : 5.6385(5)
Cell_C : 14.3476(11)
Cell_Volume: 395.04(4)

Number of single indexed lines: 32
Number of unindexed lines : 2

Final 2Theta window: 0.0400

N	2Th[obs]	H	K	L	2Th[calc]	obs-calc	Int.	d[obs]	d[calc]
1	18.568	0	0	3	18.538	0.0301	2.9	4.7748	4.7825
2	19.208	1	0	1	19.184	0.0237	1.3	4.6171	4.6227
3	22.021	0	1	2	22.002	0.0189	26.7	4.0332	4.0367
4	30.915	1	0	4	30.908	0.0071	48.0	2.8902	2.8908
5	31.716	1	1	0	31.713	0.0035	100.0	2.8190	2.8193
6	36.984	1	1	3	36.983	0.0008	8.6	2.4286	2.4287
7	37.327	0	2	1	37.330	-0.0021	11.7	2.4071	2.4070
8	37.580	0	0	6	37.584	-0.0033	9.0	2.3915	2.3913
9	38.930	2	0	2	38.934	-0.0047	28.1	2.3116	2.3114
10	44.862	0	2	4	44.872	-0.0097	34.2	2.0188	2.0183
11	48.096	1	0	7	48.106	-0.0105	2.5	1.8903	1.8899
12	48.930	2	0	5	48.944	-0.0139	5.5	1.8600	1.8595
13	49.959	1	1	6	49.972	-0.0133	8.9	1.8241	1.8236

14	51.042	1	2	2	51.056	-0.0145	6.9	1.7879	1.7874
15	54.449	0	1	8	54.460	-0.0102	5.0	1.6838	1.6835
16	55.974	2	1	4	55.987	-0.0132	17.6	1.6415	1.6411
17	56.474	3	0	0	56.490	-0.0158	16.9	1.6281	1.6277
18	59.977	3	0	3	59.987	-0.0097	1.3	1.5411	1.5409
19	64.398	2	0	8	64.407	-0.0088	5.2	1.4456	1.4454
20	66.239	2	2	0	66.248	-0.0088	14.8	1.4098	1.4096
21	68.043	1	0	10	68.054	-0.0107	2.4	1.3768	1.3766
22	68.335	2	1	7	68.338	-0.0025	1.2	1.3716	1.3715
23	69.849	3	0	6	69.846	0.0034	2.5	1.3455	1.3456
24	70.733	3	1	2	70.734	-0.0016	2.3	1.3308	1.3308
25	73.576	1	2	8	73.581	-0.0046	2.6	1.2863	1.2862
26	74.889	1	3	4	74.884	0.0047	5.4	1.2670	1.2670
27	77.028	0	2	10	77.030	-0.0022	2.9	1.2370	1.2370
28	78.743	2	2	6	78.741	0.0022	3.7	1.2143	1.2143
29	79.594	0	4	2	79.593	0.0016	1.9	1.2035	1.2035
30	83.629	4	0	4	83.600	0.0281	2.3	1.1554	1.1557
31	85.719	2	1	10	85.691	0.0278	1.4	1.1325	1.1327
32	90.967				---	not indexed	---	1.5	1.0803
33	92.221				---	not indexed	---	2.1	1.0689
34	92.641	1	2	11	92.633	0.0085	3.4	1.0651	1.0652

Average delta (2Theta) = 0.010

Maximum delta (2Theta) = 0.030 (peak 1) = 3.0 * average

Figure of Merit F(30) = 73.6 (0.009, 43)

Durbin-Watson serial correlation = 0.468

Sqrt[sum(w * delta(q)^2)/(Nobs - Nvar)] = 9.9558e-005

A.7 Untersuchung des quaternären Mischsystems $\text{Ni}_3\text{Pb}_2\text{SSe}$

A.7.1 Synthesebedingungen

Tabelle 63: Synthesebedingungen für die Untersuchungen der Mischungsreihe zum System $\text{Ni}_3\text{Pb}_2\text{S}_{2-x}\text{Se}_x$.

	Edukt	m [mg]	n [mmol]	M [g/mol]	T [K]
$\text{Ni}_3\text{Pb}_2\text{S}_{1.75}\text{Se}_{0.25}$	Ni	87.8	1.494	58.69	920
	Pb	206.5	0.996	207.2	
	S	27.8	0.871	32.06	
	Se	9.9	0.124	78.96	
$\text{Ni}_3\text{Pb}_2\text{S}_{1.5}\text{Se}_{0.5}$	Ni	84.3	1.434	58.69	920
	Pb	198.8	0.956	207.2	
	S	23.0	0.717	32.06	
	Se	18.7	0.239	78.96	
$\text{Ni}_3\text{Pb}_2\text{SSe}$	Ni	85.0	1.447	58.69	920
	Pb	200.0	0.965	207.2	
	S	15.5	0.482	32.06	
	Se	38.2	0.482	78.96	
$\text{Ni}_3\text{Pb}_2\text{S}_{0.5}\text{Se}_{1.5}$	Ni	83.6	1.425	58.69	920
	Pb	196.9	0.950	207.2	
	S	7.7	0.237	32.06	
	Se	56.3	0.712	78.96	
$\text{Ni}_3\text{Pb}_2\text{S}_{0.25}\text{Se}_{1.75}$	Ni	82.1	1.397	58.69	920
	Pb	193.0	0.931	207.2	
	S	3.8	0.116	32.06	
	Se	64.5	0.815	78.96	

A.7.2 Pulverdiffraktometrie

Indizierung

$\text{Ni}_3\text{Pb}_2\text{S}_{1.75}\text{Se}_{0.25}$

Wavelength: 1.540598

Number of accepted peaks: 17

2Theta window: 0.010

2Theta zeropoint: 0.0291 (fixed)

Symmetry : Trigonal_H R
Spacegroup: R $\bar{3}$ m (No. 166)

Initial cell parameters:

Cell_A : 5.5969
 Cell_C : 13.7167

Refined cell parameters:
 Cell_A : 5.59690(12)
 Cell_C : 13.7161(10)
 Cell_Volume: 372.096(22)

Number of single indexed lines: 10
 Number of unindexed lines : 1

Final 2Theta window: 0.0100

N	2Th[obs]	H	K	L	2Th[calc]	obs-calc	Int.	d[obs]	d[calc]
1	19.407	0	0	3	19.399	0.0083	6.2	4.5701	4.5720
		1	0	1	19.407	-0.0000			4.5701
2	22.445	0	1	2	22.444	0.0014	43.9	3.9580	3.9582
3	31.954	1	0	4	31.945	0.0094	100.0	2.7985	2.7993
		1	1	0	31.955	-0.0010			2.7984
4	37.661	1	1	3	37.656	0.0048	15.9	2.3865	2.3868
		0	2	1	37.660	0.0003			2.3866
5	39.398	2	0	2	39.401	-0.0027	38.8	2.2852	2.2850
6	45.811	0	2	4	45.811	-0.0001	21.7	1.9791	1.9791
7	50.190	2	0	5	50.189	0.0002	4.8	1.8162	1.8163
8	51.590	1	1	6	51.583	0.0068	20.1	1.7702	1.7704
		1	2	2	51.597	-0.0072			1.7700
9	56.944	2	1	4	56.942	0.0017	33.1	1.6158	1.6159
		3	0	0	56.948	-0.0049			1.6157
10	66.803	2	2	0	66.805	-0.0019	17.6	1.3993	1.3992
11	70.300	2	2	3	70.300	-0.0009	1.2	1.3380	1.3380
		1	3	1	70.303	-0.0038			1.3379
12	71.441	3	0	6	71.439	0.0016	9.4	1.3194	1.3194
13	75.966	1	3	4	75.971	-0.0042	8.3	1.2516	1.2516
14	80.413	0	4	2	80.411	0.0018	12.0	1.1933	1.1933
15	84.785	4	0	4	84.786	-0.0010	5.8	1.1425	1.1425
16	89.142	2	3	2	89.138	0.0037	4.0	1.0976	1.0977
17	93.501				---	not indexed ---	7.4	1.0576	

Average delta (2Theta) = 0.002

Maximum delta (2Theta) = 0.007 (peak 8) = 3.7 * average

Figure of Merit F(16) = 162.0 (0.002, 54)

Durbin-Watson serial correlation = 2.163 (not significant)

Sqrt[sum(w * delta(q)^2)/(Nobs - Nvar)] = 2.0072e-005

Ni₃Pb₂Si_{1.5}Se_{0.5}

Wavelength: 1.540598

Number of accepted peaks: 17

2Theta window: 0.010

2Theta zeropoint: 0.0212 (fixed)

Symmetry: Trigonal_H R

Spacegroup: R -3 m (No. 166)

Initial cell parameters:

Cell_A : 5.6010
Cell_C : 13.7130

Refined cell parameters:

Cell_A : 5.6010(3)
Cell_C : 13.7130(4)
Cell_Volume: 372.557(24)

Number of single indexed lines: 14

Number of unindexed lines : 2

Final 2Theta window: 0.0100

N	2Th[obs]	H	K	L	2Th[calc]	obs-calc	Int.	d[obs]	d[calc]
1	19.392	1	0	1	19.395	-0.0036	7.2	4.5738	4.5729
2	22.434	0	1	2	22.434	-0.0000	52.5	3.9599	3.9599
3	31.944	1	0	4	31.941	0.0030	100.0	2.7993	2.7996
4	37.652	0	1	5	37.647	0.0057	13.0	2.3871	2.3874
5	39.388	0	0	6	39.393	-0.0048	39.3	2.2858	2.2855
6	45.781	0	2	4	45.791	-0.0100	27.6	1.9803	1.9799
7	50.142		---	not indexed	---		3.0	1.8179	
8	51.566	1	2	2	51.560	0.0055	15.2	1.7710	1.7711
		1	1	6	51.574	-0.0085			1.7707
9	56.915	2	1	4	56.910	0.0056	24.3	1.6165	1.6167
10	66.778	2	0	8	66.774	0.0042	11.8	1.3997	1.3998
11	71.393	3	1	2	71.394	-0.0008	4.5	1.3202	1.3201
12	75.915	1	3	4	75.917	-0.0014	4.7	1.2524	1.2523
13	80.355	2	2	6	80.354	0.0005	6.0	1.1940	1.1940
14	81.339		---	not indexed	---		0.8	1.1820	
15	84.759	0	0	12	84.764	-0.0053	3.5	1.1428	1.1428
16	89.091	2	1	10	89.091	-0.0002	2.0	1.0981	1.0981
17	93.447	1	1	12	93.443	0.0040	7.1	1.0580	1.0581

Average delta (2Theta) = 0.004

Maximum delta (2Theta) = 0.010 (peak 6) = 2.7 * average

Figure of Merit F(15) = 76.4 (0.004, 54)

Durbin-Watson serial correlation = 1.681 (not significant)

Sqrt[sum(w * delta(q)^2)/(Nobs - Nvar)] = 3.6571e-005

Ni₃Pb₂SSe:

Wavelength: 1.540598

Number of accepted peaks: 28

2Theta window: 0.050

2Theta zeropoint: 0.0009 (fixed)

Symmetry : Trigonal_H R
Spacegroup: R -3 m (No. 166)

Initial cell parameters:

Cell_A : 5.6073
Cell_C : 13.9486

Refined cell parameters:

Cell_A : 5.6073(5)
Cell_C : 13.9486(15)
Cell_Volume: 379.81(4)

Number of single indexed lines: 24

Number of unindexed lines : 2

Final 2Theta window: 0.0500

N	2Th[obs]	H	K	L	2Th[calc]	obs-calc	Int.	d[obs]	d[calc]
1	19.081	0	0	3	19.073	0.0082	3.0	4.6476	4.6495
2	19.350	1	0	1	19.339	0.0112	4.8	4.5835	4.5861
3	22.297	0	1	2	22.290	0.0071	52.9	3.9839	3.9852
4	31.565	1	0	4	31.561	0.0039	47.3	2.8322	2.8325
5	31.899	1	1	0	31.894	0.0055	100.0	2.8032	2.8037
6	37.529	0	2	1	37.571	-0.0419	8.8	2.3946	2.3921
7	38.704	0	0	6	38.701	0.0030	8.5	2.3246	2.3248
8	39.263	2	0	2	39.258	0.0053	44.1	2.2927	2.2930
9	45.484	0	2	4	45.484	0.0001	36.5	1.9926	1.9926
10	49.738	2	0	5	49.743	-0.0048	3.7	1.8317	1.8315
11	50.987	1	1	6	50.991	-0.0038	9.7	1.7897	1.7896
12	51.441	1	2	2	51.440	0.0008	12.1	1.7750	1.7750
13	55.989	0	1	8	55.992	-0.0030	4.9	1.6411	1.6410
14	56.692	--- not indexed ---				---	12.5	1.6224	
15	65.891	2	0	8	65.899	-0.0087	5.0	1.4164	1.4162
16	66.665	2	2	0	66.665	0.0000	12.8	1.4018	1.4018
17	69.594	2	1	7	69.583	0.0118	1.0	1.3498	1.3500
18	70.090	2	2	3	70.049	0.0408	2.6	1.3415	1.3422
		1	0	10	70.139	-0.0494			1.3406
19	70.890	3	0	6	70.883	0.0070	2.9	1.3283	1.3284
20	71.249	3	1	2	71.253	-0.0044	3.5	1.3225	1.3224
21	75.075	1	2	8	75.086	-0.0109	3.0	1.2643	1.2641
22	75.617	1	3	4	75.629	-0.0121	6.1	1.2566	1.2564
23	79.097	0	2	10	79.120	-0.0220	3.2	1.2098	1.2095
		4	0	1	79.122	-0.0250			1.2094
24	79.836	2	2	6	79.832	0.0037	4.7	1.2004	1.2005
25	80.196	0	4	2	80.188	0.0076	3.5	1.1959	1.1960
26	84.429	4	0	4	84.421	0.0082	3.9	1.1464	1.1465
27	92.561	3	1	8	92.555	0.0054	1.3	1.0658	1.0659
28	93.190	--- not indexed ---				---	4.0	1.0603	

Average delta (2Theta) = 0.009

Maximum delta (2Theta) = 0.042 (peak 6) = 4.5 * average

Figure of Merit F(26) = 52.9 (0.009, 53)

Durbin-Watson serial correlation = 1.348 (not significant)

Sqrt[sum(w * delta(q)^2)/(Nobs - Nvar)] = 8.5595e-005

Ni₃Pb₂S_{0.5}Se_{1.5}

Wavelength: 1.540598

Number of accepted peaks: 33

2Theta window: 0.020

2Theta zeropoint: 0.0209 (fixed)

Symmetry : Trigonal_H R

Spacegroup: R -3 m (No. 166)

Initial cell parameters:

Cell_A : 5.6128

Cell_C : 14.1065

Refined cell parameters:

Cell_A : 5.61284(25)

Cell_C : 14.1065(8)

Cell_Volume: 384.871(23)

Number of single indexed lines: 31

Number of unindexed lines : 2

Final 2Theta window: 0.0200

N	2Th[obs]	H	K	L	2Th[calc]	obs-calc	Int.	d[obs]	d[calc]
1	18.869	0	0	3	18.857	0.0115	3.1	4.6993	4.7022
2	19.301	1	0	1	19.298	0.0033	3.2	4.5949	4.5957
3	22.196	0	1	2	22.192	0.0039	36.6	4.0017	4.0024
4	31.309	1	0	4	31.311	-0.0017	41.5	2.8547	2.8545
5	31.867	1	1	0	31.862	0.0049	100.0	2.8060	2.8064
6	37.285	1	1	3	37.283	0.0019	8.1	2.4097	2.4098
7	37.527	0	2	1	37.521	0.0061	12.3	2.3948	2.3951
8	38.256	0	0	6	38.251	0.0054	7.6	2.3508	2.3511
9	39.177	2	0	2	39.173	0.0045	37.6	2.2976	2.2978
10	45.277	0	2	4	45.277	0.0004	33.7	2.0012	2.0012
11	48.870	1	0	7	48.886	-0.0160	1.7	1.8621	1.8616
12	49.458	2	0	5	49.458	0.0000	4.9	1.8414	1.8414
13	50.611	1	1	6	50.607	0.0034	9.3	1.8021	1.8022
14	51.345	1	2	2	51.349	-0.0049	10.8	1.7781	1.7779
15	55.369	0	1	8	55.382	-0.0124	3.2	1.6580	1.6576
16	56.420	2	1	4	56.427	-0.0061	18.6	1.6295	1.6294
17	56.767	3	0	0	56.772	-0.0047	15.9	1.6204	1.6203
18	65.316	2	0	8	65.328	-0.0115	3.9	1.4275	1.4272
19	65.888		---	not indexed	---		0.9	1.4165	
20	66.588	2	2	0	66.591	-0.0028	13.7	1.4033	1.4032
21	69.236		---	not indexed	---		1.5	1.3559	
22	70.529	3	0	6	70.532	-0.0031	3.1	1.3342	1.3341
23	71.138	3	1	2	71.142	-0.0043	3.0	1.3243	1.3242
24	74.519	1	2	8	74.529	-0.0104	2.3	1.2723	1.2722
25	75.423	1	3	4	75.425	-0.0016	5.7	1.2593	1.2593
26	78.321	0	2	10	78.303	0.0181	1.9	1.2198	1.2200
27	79.467	2	2	6	79.478	-0.0116	4.2	1.2051	1.2049
28	80.064	0	4	2	80.064	-0.0002	2.0	1.1976	1.1976
29	84.205	4	0	4	84.205	0.0006	3.4	1.1489	1.1489
30	87.019	2	1	10	87.016	0.0035	1.3	1.1188	1.1189
31	92.001	3	1	8	91.983	0.0177	1.2	1.0708	1.0710

32	92.851	3	2	4	92.849	0.0023	3.4	1.0632	1.0633
33	93.141	4	1	0	93.137	0.0037	4.2	1.0607	1.0607

Average delta (2Theta) = 0.006

Maximum delta (2Theta) = 0.018 (peak 26) = 3.1 * average

Figure of Merit F(30) = 94.9 (0.006, 53)

Durbin-Watson serial correlation = 1.754 (not significant)

Sqrt[sum(w * delta(q)^2)/(Nobs - Nvar)] = 6.004e-005

Ni₃Pb₂So.₂₅Se_{1.75}

Wavelength: 1.540598

Number of accepted peaks: 29

2Theta window: 0.020

2Theta zeropoint: 0.0060 (fixed)

Symmetry : Trigonal_H R

Spacegroup: R -3 m (No. 166)

Initial cell parameters:

Cell_A : 5.6146

Cell_C : 14.2009

Refined cell parameters:

Cell_A : 5.61457(23)

Cell_C : 14.2009(8)

Cell_Volume: 387.686(24)

Number of single indexed lines: 27

Number of unindexed lines : 2

Final 2Theta window: 0.0200

N	2Th[obs]	H	K	L	2Th[calc]	obs-calc	Int.	d[obs]	d[calc]
1	22.143	0	1	2	22.140	0.0031	30.7	4.0113	4.0118
2	31.174	1	0	4	31.168	0.0063	43.6	2.8667	2.8673
3	31.854	1	1	0	31.852	0.0027	100.0	2.8071	2.8073
4	37.208	1	1	3	37.207	0.0015	8.0	2.4145	2.4146
5	37.507	0	2	1	37.501	0.0053	11.4	2.3960	2.3963
6	37.990	0	0	6	37.987	0.0033	8.3	2.3666	2.3668
7	39.135	2	0	2	39.133	0.0021	25.2	2.3000	2.3001
8	45.167	0	2	4	45.165	0.0016	35.2	2.0059	2.0059
9	48.584	1	0	7	48.589	-0.0046	3.4	1.8724	1.8723
10	49.303	2	0	5	49.299	0.0041	6.9	1.8468	1.8469
11	50.391	1	1	6	50.389	0.0020	8.7	1.8095	1.8095
12	51.321	1	2	2	51.310	0.0107	8.8	1.7788	1.7792
13	55.027	0	1	8	55.027	0.0002	6.4	1.6675	1.6675
14	56.326	2	1	4	56.325	0.0012	24.4	1.6321	1.6321
15	56.747	3	0	0	56.753	-0.0058	11.6	1.6209	1.6208
16	65.015	2	0	8	65.001	0.0144	5.3	1.4334	1.4336
17	66.571	2	2	0	66.568	0.0035	12.1	1.4036	1.4036
18	68.853				---	not indexed	---	3.8	1.3625

19	71.100	3	1	2	71.099	0.0008	3.2	1.3249	1.3249
20	74.227	1	2	8	74.215	0.0117	2.6	1.2766	1.2768
21	75.320	1	3	4	75.326	-0.0056	5.8	1.2608	1.2607
22	77.816	0	2	10	77.833	-0.0166	4.4	1.2264	1.2262
23	79.296	2	2	6	79.291	0.0047	5.7	1.2072	1.2073
24	80.012	0	4	2	80.017	-0.0055	2.8	1.1982	1.1982
25	84.112	4	0	4	84.103	0.0083	4.3	1.1500	1.1500
26	86.594	1	3	7	86.610	-0.0164	2.6	1.1232	1.1231
27	91.707				---	not indexed	---	2.3	1.0735
28	92.741	3	2	4	92.742	-0.0014	3.4	1.0642	1.0642
29	93.096	4	1	0	93.100	-0.0044	5.5	1.0611	1.0611

Average delta (2Theta) = 0.005

Maximum delta (2Theta) = 0.017 (peak 22) = 3.0 * average

Figure of Merit F(27) = 92.9 (0.005, 53)

Durbin-Watson serial correlation = 2.342 (not significant)

Sqrt[sum(w * delta(q)^2)/(Nobs - Nvar)] = 5.559e-005

A.8 Untersuchung des ternären Systems $\text{Ni}_3\text{In}_2\text{S}_2$

A.8.1 Synthesebedingungen

Tabelle 64: Synthesebedingungen für die Untersuchungen zum ternären System $\text{Ni}_3\text{In}_2\text{S}_2$.

	Edukt	m [mg]	n [mmol]	M [g/mol]	T [K]
$\text{Ni}_3\text{In}_2\text{S}_2$	Ni	425.1	7.242	58.69	870
	In	554.4	4.828	114.8	auf
	S	154.8	4.828	32.06	1170

A.8.2 Pulverdiffraktometrie

Indizierung

Wavelength: 1.540598

Number of accepted peaks: 36

2Theta window: 0.050

2Theta zeropoint: 0.0206 (fixed)

Symmetry : Trigonal_H R
Spacegroup: R -3 m (No. 166)

Initial cell parameters:

Cell_A : 5.3758

Cell_C : 13.5722

Refined cell parameters:

Cell_A : 5.3758(3)

Cell_C : 13.5722(9)

Cell_Volume: 339.68(3)

Number of single indexed lines: 33

Number of unindexed lines : 0

Final 2Theta window: 0.0500

N	2Th[obs]	H	K	L	2Th[calc]	obs-calc	Int.	d[obs]	d[calc]
1	19.614	0	0	3	19.607	0.0076	15.5	4.5223	4.5241
2	20.152	1	0	1	20.148	0.0039	7.6	4.4029	4.4037
3	23.154	0	1	2	23.150	0.0040	35.2	3.8383	3.8390
4	32.635	1	0	4	32.630	0.0046	39.2	2.7417	2.7421
5	33.313	1	1	0	33.307	0.0068	100.0	2.6874	2.6879
6	38.949	1	1	3	38.944	0.0047	10.5	2.3106	2.3108
7	39.241	0	2	1	39.236	0.0047	26.3	2.2940	2.2943
8	39.819	0	0	6	39.819	0.0001	18.2	2.2620	2.2620
9	40.959	2	0	2	40.955	0.0039	48.4	2.2017	2.2019
10	47.321	0	2	4	47.319	0.0018	56.7	1.9194	1.9195
11	50.979	1	0	7	50.982	-0.0022	3.0	1.7899	1.7899
12	51.681	2	0	5	51.689	-0.0078	7.3	1.7673	1.7670
13	52.847	1	1	6	52.856	-0.0095	6.9	1.7310	1.7307

14	53.774	1	2	2	53.774	-0.0001	7.0	1.7033	1.7033
15	57.785	0	1	8	57.796	-0.0110	4.0	1.5943	1.5940
16	59.090	2	1	4	59.092	-0.0022	12.1	1.5621	1.5621
17	59.514	3	0	0	59.520	-0.0066	13.0	1.5520	1.5519
18	61.415	0	0	9	61.434	-0.0191	1.3	1.5084	1.5080
19	63.309	3	0	3	63.304	0.0049	1.3	1.4678	1.4679
20	68.354	2	0	8	68.366	-0.0118	6.8	1.3712	1.3710
21	69.936	2	2	0	69.942	-0.0061	16.6	1.3441	1.3440
22	72.462	2	1	7	72.479	-0.0167	2.2	1.3033	1.3030
		1	0	10	72.482	-0.0197			1.3030
23	73.446	2	2	3	73.442	0.0041	1.6	1.2882	1.2883
24	74.795	3	1	2	74.784	0.0104	1.6	1.2683	1.2685
25	78.182	1	2	8	78.204	-0.0221	2.4	1.2216	1.2213
26	79.331	1	3	4	79.330	0.0005	3.4	1.2068	1.2068
27	82.133	0	2	10	82.140	-0.0068	3.2	1.1726	1.1725
28	83.628	2	2	6	83.624	0.0041	5.2	1.1554	1.1554
29	84.360	0	4	2	84.365	-0.0044	2.8	1.1472	1.1471
30	85.896	0	0	12	85.854	0.0417	0.8	1.1306	1.1310
31	88.800	4	0	4	88.803	-0.0034	3.6	1.1010	1.1009
32	91.567	1	3	7	91.573	-0.0058	1.2	1.0748	1.0747
		2	1	10	91.576	-0.0086			1.0747
33	92.108	0	4	5	92.126	-0.0177	1.2	1.0699	1.0697
34	93.806	2	3	2	93.788	0.0186	0.7	1.0549	1.0551
35	98.230	3	2	4	98.243	-0.0124	1.7	1.0189	1.0188
		1	0	13	98.251	-0.0211			1.0187
36	98.620	4	1	0	98.615	0.0047	2.9	1.0159	1.0159

Average delta (2Theta) = 0.008

Maximum delta (2Theta) = 0.042 (peak 30) = 5.1 * average

Figure of Merit F(30) = 91.4 (0.008, 42)

Durbin-Watson serial correlation = 2.397 (not significant)

Sqrt[sum(w * delta(q)^2)/(Nobs - Nvar)] = 8.7445e-005

A.9 Untersuchung des ternären Systems $\text{Ni}_3\text{In}_2\text{Se}_2$

A.9.1 Synthesebedingungen

Tabelle 65: Synthesebedingungen für die Untersuchungen zum ternären System $\text{Ni}_3\text{In}_2\text{Se}_2$.

	Edukt	m [mg]	n [mmol]	M [g/mol]	T [K]
$\text{Ni}_3\text{In}_2\text{Se}_2$	Ni	644.3	10.976	58.69	870
	In	840.1	7.317	114.8	auf
	Se	577.8	7.317	78.96	1170

A.9.2 Pulverdiffraktometrie

Indizierung

Wavelength: 1.540598

Number of accepted peaks: 32

2Theta window: 0.040

2Theta zeropoint: 0.0074 (fixed)

Symmetry : Trigonal_H R
Spacegroup: R -3 m (No. 166)

Initial cell parameters:

Cell_A : 5.4239
Cell_C : 14.2234

Refined cell parameters:

Cell_A : 5.4239(3)
Cell_C : 14.2234(8)
Cell_Volume: 362.38(3)

Number of single indexed lines: 32

Number of unindexed lines : 0

Final 2Theta window: 0.0400

N	2Th[obs]	H	K	L	2Th[calc]	obs-calc	Int.	d[obs]	d[calc]
1	18.725	0	0	3	18.701	0.0242	4.4	4.7351	4.7411
2	31.539	1	0	4	31.531	0.0082	33.7	2.8344	2.8351
3	33.011	1	1	0	33.003	0.0083	100.0	2.7113	2.7120
4	36.914	0	1	5	36.911	0.0026	2.6	2.4331	2.4333
5	37.930	0	0	6	37.924	0.0062	10.7	2.3702	2.3706
6	38.835	0	2	1	38.831	0.0036	22.1	2.3170	2.3173
7	40.415	2	0	2	40.412	0.0028	25.2	2.2300	2.2302
8	46.290	0	2	4	46.290	-0.0002	36.0	1.9598	1.9597
9	48.790	1	0	7	48.793	-0.0026	4.6	1.8650	1.8649
10	50.337	2	0	5	50.341	-0.0046	11.3	1.8113	1.8111
11	51.135	1	1	6	51.136	-0.0014	3.9	1.7849	1.7848
12	55.177	0	1	8	55.195	-0.0176	2.6	1.6633	1.6628
13	58.009	2	1	4	58.018	-0.0089	13.6	1.5886	1.5884

14	58.332	0	0	9	58.342	-0.0096	2.2	1.5806	1.5804
15	58.934	3	0	0	58.940	-0.0061	11.6	1.5659	1.5658
16	61.521	1	2	5	61.520	0.0015	1.1	1.5061	1.5061
17	62.403	3	0	3	62.410	-0.0073	3.0	1.4869	1.4868
18	65.823	2	0	8	65.830	-0.0074	4.7	1.4177	1.4176
19	68.919	1	0	10	68.923	-0.0047	2.6	1.3614	1.3613
20	69.223	2	2	0	69.232	-0.0087	15.3	1.3561	1.3560
21	70.349	2	1	7	70.362	-0.0136	3.2	1.3372	1.3369
22	72.248	3	0	6	72.256	-0.0080	1.5	1.3066	1.3065
23	75.635	1	2	8	75.636	-0.0008	1.4	1.2563	1.2563
24	78.052	1	3	4	78.057	-0.0048	3.8	1.2233	1.2233
25	78.561	0	2	10	78.565	-0.0040	3.3	1.2167	1.2166
26	81.747	2	2	6	81.755	-0.0074	3.7	1.1771	1.1770
27	87.389	4	0	4	87.387	0.0020	3.7	1.1151	1.1151
28	87.881	2	1	10	87.885	-0.0041	1.6	1.1101	1.1100
29	89.239	1	3	7	89.234	0.0050	1.2	1.0967	1.0967
30	94.980	1	2	11	94.949	0.0310	0.8	1.0450	1.0452
31	96.932	2	2	9	96.924	0.0080	1.0	1.0290	1.0291
32	97.452	4	1	0	97.439	0.0125	3.3	1.0249	1.0250

Average delta (2Theta) = 0.007

Maximum delta (2Theta) = 0.031 (peak 30) = 4.2 * average

Figure of Merit F(30) = 76.6 (0.007, 54)

Durbin-Watson serial correlation = 0.884

Sqrt[sum(w * delta(q)^2)/(Nobs - Nvar)] = 7.6289e-00